



# Recherche d'optimisation énergétique d'un réacteur plasma froid de traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils à pression atmosphérique.

Nicolas Mericam Bourdet

## ► To cite this version:

Nicolas Mericam Bourdet. Recherche d'optimisation énergétique d'un réacteur plasma froid de traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils à pression atmosphérique.. Autre. Supélec, 2012. Français. NNT : 2012SUPL0003 . tel-00765461

**HAL Id: tel-00765461**

**<https://theses.hal.science/tel-00765461>**

Submitted on 14 Dec 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : 2012-03-TH

## THÈSE DE DOCTORAT

**SPECIALITE : PHYSIQUE**

**Ecole Doctorale « Sciences et Technologies de l'Information des  
Télécommunications et des Systèmes »**

*Présentée par :*

**Nicolas MERICAM-BOURDET**

Sujet :

RECHERCHE D'OPTIMISATION ÉNERGÉTIQUE D'UN RÉACTEUR  
PLASMA FROID DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS GAZEUX CHARGÉS EN  
COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS A PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Soutenue le 19 mars 2012 devant les membres du jury :

<b>M. Jean-Marie CORMIER</b>	Professeur Université d'Orléans, GREMI	Rapporteur
<b>M. Olivier EICHWALD</b>	Professeur Université Paul Sabatier, LAPLACE	Rapporteur
<b>M. Didier FROCHOT</b>	Ingénieur Electricité de France	Invité
<b>M. Michael J. KIRKPATRICK</b>	Professeur-adjoint Supélec	Co-directeur de thèse
<b>M. Emmanuel ODIC</b>	Professeur Supélec	Directeur de thèse
<b>M. Stéphane PASQUIERS</b>	Directeur de Recherche CNRS, LPGP	Examineur
<b>M. Jean-Michel TATIBOUËT</b>	Directeur de Recherche CNRS, LACCO	Examineur







## Remerciements

Un certain nombre de personnes doivent être associées à la rédaction de ce mémoire qui finalise trois ans (et même un peu plus) de recherches menées sur le thème des plasmas froids à pression atmosphérique.

Tout d’abord, je tiens à remercier vivement mes directeurs de thèse Emmanuel ODIC et Michael KIRKPATRICK pour leur confiance dans ma capacité à mener à bien ma recherche et leur disponibilité. Merci également à Mr Jean-Claude VANNIER, chef du département Electrotechnique et Systèmes d’énergie de Supélec pour son accueil au sein de son département.

Ce travail n’aurait pu se faire sans le soutien financier et technique de EDF R&D et j’exprime ma reconnaissance à Didier FROCHOT, Ingénieur-chercheur à Electricité de France, qui a suivi de très près l’avancement de mes recherches. Un merci particulier à Frederic TUVACHE pour tout son apport de compétences dans la réalisation des essais sur le réacteur plasma pilote et la conception mécanique des réacteurs d’études. Merci également à Mme Isabelle HITA, chef du groupe E25 Utilités industrielles pour m’avoir accueilli dans son groupe et ses remarques toujours judicieuses. Je remercie également Mr Jean-Marie FOURMIGUES et plus généralement l’ensemble du groupe E25 pour leur soutien.

Je remercie Mr Olivier EICHWALD, professeur de l’université Paul Sabatier de Toulouse et chercheur au laboratoire LAPLACE, et Mr Jean-Marie CORMIER, professeur de l’université d’Orléans et chercheur au laboratoire GREMI pour avoir accepté d’être les rapporteurs de ce travail.

Mes remerciements vont également à Mr Stéphane PASQUIERS, directeur de recherche au CNRS (LPGP- Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas) et à Mr Jean-Michel TATIBOUET, directeur de recherche au CNRS (LACCO – Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique) pour avoir accepté de siéger dans mon jury.

Une partie de cette étude a été menée en collaboration avec le LPGP et je remercie particulièrement Mr Lionel MAGNE, Mme Nicole BLIN-SIMIAND pour leur aide sur la modélisation cinétique chimique et Mr François JORAND et Mme Sara LOVASCIO pour l’étude expérimentale des sous-produits de décharge. Merci également à l’ensemble de l’équipe DIREBIO du LPGP pour leur accueil et bon courage aux doctorants de cette équipe pour la dernière ligne droite que constitue la phase de rédaction et de soutenance.

A l’heure de les quitter, j’ai une pensée particulière pour mes compagnons de tous les jours, doctorants et anciens doctorants au département énergie de SUPELEC : Adel, Christophe G., Jing, Nathalie, Haitham, José, Soukayna, Benjamin, Mathieu, Christophe L., Maialen, Dany, Ivan, Antoine, Thomas, Wilfried, Xavier, Gilbert, Tanguy, Nam, Trung, Mahzar, Hermann. Je remercie également Mme Stéphanie DOUESNARD et Mme Christiane LEBOUQUIN pour la prise en charge des aspects « administratifs » divers. Merci également à Mr Si-Mohamed BENHAMED, Mr José DE FREITAS, Mr Damien HUCHET et Mr Jean-Pierre METENIER pour leur aide technique.

Pour terminer, je me dois de remercier particulièrement ma mère Catherine, mon père Pierre et ma sœur Myrtille pour leur soutien.

## Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre 1 .....	5
COV : généralités et dispositifs de traitement.....	5
1.1 Rejets, effets et législation.....	5
1.1.1 Définitions .....	5
1.1.2 Emissions de COV .....	6
1.1.3 Effets .....	8
1.1.4 Réglementation.....	8
1.1.5 Mesures.....	10
1.2 Traitement de COV.....	11
1.2.1 Procédés de récupération .....	12
1.2.2 Procédés d'élimination.....	15
1.2.3 Conclusion.....	22
Chapitre 2 .....	25
Plasmas non-thermiques et axes d'amélioration .....	25
2.1 Plasmas non-thermiques .....	25
2.1.1 Faisceau d'électrons.....	26
2.1.2 Plasmas micro-ondes et radiofréquences .....	26
2.1.3 Arcs non-thermiques.....	27
2.1.4 Décharges couronnes.....	29
2.1.5 Décharges à barrière diélectrique .....	30
2.2 Chimie des décharges atmosphériques dans l'air .....	41
2.2.1 Création d'espèces réactives dans la décharge.....	41
2.2.2 Réactions post-décharges.....	45
2.3 Amélioration de l'efficacité énergétique de décomposition de COV par plasma froid.....	48
2.3.1 Impulsions haute tension .....	48
2.3.2 Paramètres physiques du flux de gaz.....	51
2.3.3 Réacteur .....	55
2.3.4 Procédé.....	57
2.3.5 Conclusion.....	59
Chapitre 3 .....	61
Etude expérimentale sur la recherche d'une amélioration de l'efficacité énergétique du procédé.....	61

3.1 Montage Expérimental .....	61
3.1.1 Réacteur d'étude .....	61
3.1.2 Dispositif de production d'effluent gazeux.....	65
3.1.3 Diagnostics chimiques.....	66
3.1.4 Mesures électriques.....	67
3.1.5 Alimentations électriques.....	67
3.1.6 Visualisation de la décharge impulsionnelle.....	76
3.2 Détermination de la puissance injectée .....	80
3.2.1 Puissance injectée.....	80
3.2.2 Charge impulsionnelle.....	87
3.2.3 Conclusion.....	90
3.3 Etude paramétrique de la décharge et influence sur le traitement de COV .....	91
3.3.1 Influence de l'alimentation électrique.....	91
3.3.2 Influence de la fréquence .....	104
3.3.3 Géométrie des électrodes .....	106
3.3.4 Distance inter-électrode.....	111
3.3.5 Conclusion.....	112
Chapitre 4 .....	115
Etude de la conversion de COV par plasma froid et analyse des sous-produits .....	115
4.1 Etude de la décomposition de trois molécules : acétone, éthanol et méthyléthylcétone .....	115
4.1.1 Conversion par décharge.....	115
4.1.2 Influence de la concentration initiale .....	121
4.1.3 Sous-produits .....	124
4.2 Modélisation de la cinétique chimique de la conversion de l'éthanol .....	129
4.2.1 Présentation du modèle.....	130
4.2.2 Estimation du taux de dissociation de l'oxygène .....	133
4.2.3 Oxydation de l'éthanol en post-décharge temporelle.....	138
4.2.4 Dissociation de l'éthanol dans la décharge .....	140
4.2.5 Analyse des différentes voies de sortie de la dissociation de l'éthanol.....	147
4.2.6 Schéma cinétique .....	152
4.2.7 Conclusion.....	154
Chapitre 5 .....	157
Association plasma/catalyse .....	157

5.1 Expériences préliminaires.....	163
5.1.1 Effet sur la concentration en ozone.....	163
5.1.2 Effet du catalyseur sur la concentration en ozone en présence de COV .....	164
5.2 Expériences avec catalyseur régénéré .....	168
5.2.1 Catalyseur à température ambiante.....	168
5.2.2 Conditionnement dynamique de la température du catalyseur .....	172
5.2.3 Expériences longues durées.....	175
5.3 Effet du catalyseur sur les sous-produits.....	179
5.3.1 Ethanol .....	179
5.3.2 Acétone et MEK .....	180
5.4 Expérience sur catalyseur MnO <sub>2</sub> .....	180
Chapitre 6 .....	185
Essais réalisés sur le réacteur plasma froid à échelle pilote .....	185
6.1 Configuration du réacteur.....	186
6.2 Contrôle et mesure de débit.....	188
6.3 Essais de traitement du toluène .....	189
6.3.1 Influence du débit et de la concentration d'entrée du toluène .....	189
6.3.2 Influence de la fréquence du signal de tension appliquée.....	193
6.4 Essais d'abattement du méthanol .....	194
6.5 Essais d'abattement de l'acétone .....	198
6.6 Comparaison .....	200
6.7 Evolution de la température du gaz.....	204
6.8 Espèces chimiques en sortie de réacteur .....	204
6.8.1 Toluène.....	205
6.8.2 Méthanol .....	209
6.8.3 Acétone (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ) .....	210
6.8.4 Comparaison des produits de décharge.....	210
6.9 Conclusion.....	211
Conclusion générale .....	213
Bibliographie .....	217



## Introduction

L'activité industrielle moderne utilise dans ses procédés un grand nombre de substances chimiques carbonées. Ces substances dont la volatilité est souvent élevée, même à température ambiante, sont appelées Composés Organiques Volatils (COV) et représentent, lorsque leurs émissions ne sont pas contrôlées, un risque à la fois pour les personnes et pour l'environnement. Les émissions de COV dans les enceintes de travail peuvent, par exemple, constituer un risque important pour la santé des personnels. Le rejet direct dans l'atmosphère est également soumis à des limites d'émission de plus en plus drastiques imposées par un ensemble de protocoles internationaux relatifs à la réduction de la pollution atmosphérique. La qualité de l'air représente un enjeu considérable et ouvre des perspectives de marché particulièrement importantes dans les domaines de la métrologie, de l'instrumentation, ou bien encore des dispositifs de traitement d'effluents gazeux ou de traitement d'air intérieur.

Parmi les dispositifs de traitement de COV actuellement mis en application, un certain nombre ne sont pas adaptés au traitement d'émissions intermittentes et dont les concentrations en COV sont comprises dans la gamme entre 10 et 100 ppm. Les dispositifs sont souvent extrêmement volumineux et coûteux, ce qui limite leur développement pour certaines applications. La recherche de dispositifs de traitement flexibles et économiquement performants est plus que jamais à l'ordre du jour. Les procédés membranaires et d'oxydation photocatalytique constituent des solutions intéressantes comme c'est également le cas des procédés de traitement par plasma froid.

La génération d'un plasma non-thermique permet la création d'un médium gazeux actif chimiquement permettant ainsi la conversion des molécules polluantes en sous-produits moins nocifs comme le CO<sub>2</sub> ou l'eau. Le fonctionnement à pression atmosphérique et à température ambiante permet de limiter fortement les coûts de fonctionnement tout comme l'absence de consommables. La flexibilité de ces systèmes et leur compacité permettent d'envisager de nombreuses applications dans le domaine du traitement d'air. Bien qu'étudié intensivement depuis le début des années 1990, le traitement de COV par plasma froid n'a pu encore déboucher sur une utilisation commerciale du procédé. Les principales limitations du plasma froid sont : premièrement un rendement énergétique faible qui impose des

puissances électriques élevées pour le traitement de forts débits et deuxièmement, la production de sous-produits de réaction résultant de processus d'oxydation incomplets. Dans le cas de plasmas froids produits par décharge électrique, l'amélioration de l'efficacité énergétique du procédé a fait l'objet de nombreuses études et en particulier concernant l'effet du signal de tension sur la réactivité chimique de la décharge.

L'étude présentée dans ce manuscrit s'est inscrite dans le cadre d'une convention CIFRE entre d'une part EDF, et d'autre part Supélec (groupe plasma hors équilibre du département Energie) et le LPGP (UMR 8578 – Equipe DIREBIO). L'objectif est l'amélioration de la performance énergétique d'un procédé de conversion de COV par décharge électrique à pression atmosphérique et température proche de l'ambiante. Il s'agit d'obtenir une vision claire sur la possibilité ou non d'augmenter la réactivité chimique de la décharge en jouant sur certains paramètres comme le signal d'excitation électrique, la géométrie du réacteur plasma, la manière d'effectuer le dépôt d'énergie dans la décharge, ou encore le couplage avec un dispositif catalytique.

Une partie de l'étude portera sur la production d'ozone par la décharge alimentée en air sec, qui sous certaines conditions, paraît être représentative de la réactivité chimique du plasma. Une comparaison de l'effet de différentes alimentations électriques sur l'efficacité énergétique sera menée ainsi qu'une étude sur l'effet de la fréquence d'alimentation, l'influence de la géométrie des électrodes et de l'intervalle gazeux. Un chapitre sera consacré à une étude paramétrique de la conversion des trois molécules choisies pour ce travail à savoir l'éthanol, l'acétone et la méthyléthylcétone. Une attention particulière sera portée à l'étude des sous-produits de dégradation de ces trois molécules par analyse des spectres FTIR des effluents en sortie de réacteur. Une tentative de modélisation de la cinétique chimique régissant la conversion de l'éthanol sera effectuée à l'aide d'un code cinétique 0D.

Le traitement des sous-produits peut se réaliser en couplant un dispositif catalytique en aval du réacteur plasma. La catalyse peut permettre ainsi, à coût énergétique constant, d'augmenter le taux de conversion du polluant initial ainsi que de diminuer les sous-produits en sortie. Deux types de catalyseurs seront utilisés dans cette étude. A cette occasion, ce travail a bénéficié du soutien scientifique du

LACCO, dans le cadre du projet ANR PECCOVAIR (programme ECOTECH), impliquant également EDF, le LPGP et Supélec.

Une dernière partie sera consacrée à la présentation de résultats obtenus sur un réacteur plasma pilote développé par EDF, permettant le traitement de débits beaucoup plus importants que ceux habituellement mis en œuvre lors des études en laboratoire. Ce réacteur pilote doit permettre d'évaluer les effets éventuels d'une montée en échelle du procédé. Etant donné la grande quantité de résultats obtenus pour de faibles débits (quelques L/min), une extrapolation des résultats à des capacités de traitement plus importantes permettra un gain de temps non négligeable dans la mise au point d'un procédé commercial.







## Chapitre 1

# COV : généralités et dispositifs de traitement

### 1.1 Rejets, effets et législation

*Les Composés Organiques Volatils sont présents dans de nombreux secteurs industriels car ils sont soit partie intégrante du procédé de fabrication, soit utilisés comme produits secondaires (solvants de nettoyage). Leur grande diversité (près de 300 composés selon la définition de l'US EPA) a rendu particulièrement difficile une estimation des rejets dans l'atmosphère, le développement de moyens de réduction des rejets, l'analyse des effets sur l'être humain et l'environnement et enfin le développement de textes législatifs imposant une réduction des rejets. La définition même de ce qui est défini comme un COV peut varier selon l'organisme régulateur.*

#### 1.1.1 Définitions

La définition d'un COV peut varier suivant l'organisme qui l'a défini. Pour la France, la définition reprend celle donnée par la directive européenne 1999/13/CE du 11 mars 1999 (directive 1999/13/CE du Conseil de l'Union européenne du 11 mars 1999 publiée le 29 mars 1999) définissant un composé organique volatil comme :

"Tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène,

soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et des bicarbonates inorganiques."

Cette définition, qui est en réalité celle d'un composé organique se voit complétée par un critère physique afin de prendre en compte la forte volatilité des composés :

"Tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières."

Le méthane est souvent exclu des inventaires d'émissions du fait de sa faible réactivité photochimique. On parle souvent alors de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (NMVOC en anglais). Le méthane fait donc l'objet d'une comptabilisation spécifique.

L'agence américaine de l'environnement (US EPA) propose une définition des COV différente par rapport à l'européenne ; un COV est défini comme :

"Toutes substances carbonées (excepté le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les acides carboniques, les carbures et carbonates métalliques et les carbonates d'ammonium) qui participent aux réactions photochimiques de l'atmosphère."

La liste des COV définis par l'US EPA comprend 318 composés. D'autres définitions existent par exemple dans certains secteurs d'activité spécifiques comme pour les peintures (décret n° 2006-623 du 29 mai 2006 publié le 30 mai 2006). Les différences existant dans les définitions rendent difficile une comparaison des rejets entre différentes zones géographiques (Amérique du nord, Europe et Asie par exemple).

### **1.1.2 Emissions de COV**

Les sources d'émissions de composés organiques volatils peuvent être d'origine naturelle (cas des terpènes émis par la végétation) ou bien anthropogénique. Les émissions dues aux activités humaines, même si elles ont sensiblement baissé ces dernières années, constituent un problème environnemental majeur à cause de la grande variété des composés émis. Une forte baisse des rejets dûs au transport routier a permis une réduction globale des émissions de COV (-60 % depuis 1991

(CITEPA mai 2010)), mais les rejets de l'industrie manufacturière ont faiblement décru, notamment pour les secteurs fortement émetteurs comme l'industrie des peintures, l'imprimerie ou encore l'industrie des adhésifs. Les rejets industriels représentent dorénavant près de 31 % des émissions totales de COV. La Figure 1-1 présente les émissions en COV du secteur industriel et leur part dans les émissions totales de COV sur les vingt dernières années.

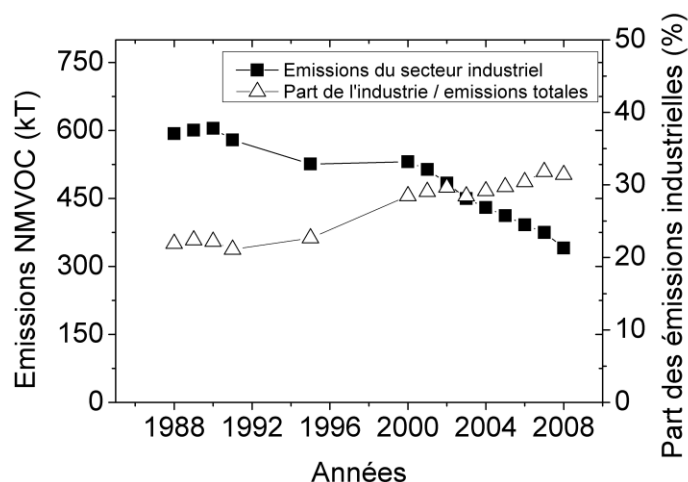


Figure 1-1 : Rejets de COV non méthaniques par l'industrie manufacturière en France entre 1988 et 2008 et part dans les émissions totales. Source : CITEPA (SECTEN février 2008)

En 2009, les émissions en COV de l'industrie manufacturière en France se sont élevées à 316 kT soit 36 % des émissions totales en COV (CITEPA / format SECTEN Avril 2011). Les COV utilisés dans l'industrie sont principalement employés comme moyens de nettoyage, de dégraissage ou comme diluants. Les molécules utilisées peuvent couvrir une gamme de composés allant de chaînes carbonées simples (alcanes) jusqu'aux composés incluant du chlore ou du fluor (CFC utilisés dans l'industrie microélectronique ou l'industrie pharmaceutique). De manière générale, environ un tiers des rejets industriels sont des alcanes. Les aromatiques et les alcools sont également majoritairement émis avec respectivement 22 % et 21 % des émissions. Le Tableau 1-1 présente les principaux types de composés émis par les différents secteurs industriels. De même que les types de molécules sont très variés, les concentrations rencontrées dans l'industrie sont variables, allant par exemple de la dizaine de  $\text{mg.m}^{-3}$  pour une cabine de peinture à quelques  $\text{g.m}^{-3}$  pour un procédé de dégraissage.

Tableau 1-1 - COV utilisés par divers secteurs industriels – Sources : (Cloirec 2004), (Soltys 1998)

Secteurs d'activité	Familles de composés
Traitement de surface : (aéronautique, automobile, mobilier)	Solvants chlorés (dichlorométhane), Aliphatiques/Aromatiques/Alcools
Imprimerie	Toluène
Impression sur emballages	Esters (acétate d'éthyle), cétones (Acétone, MEK), alcools (méthanol, éthanol)
Chimie / pharmacie / pétrochimie	Composés chlorés (dichlorométhane), cétones, alcools
Fabrication peintures / encres / colles	Aromatiques, esters, glycols
Industrie du caoutchouc/pneumatiques/joints	Chlorés (trichloroéthylène), aliphatiques
Textiles	Chlorés (perchloroéthylène), aliphatiques, aromatiques, plastifiants, aromatiques, cétones, alcools
Agroalimentaire	Chlorés (dichlorométhane), alcools, amines

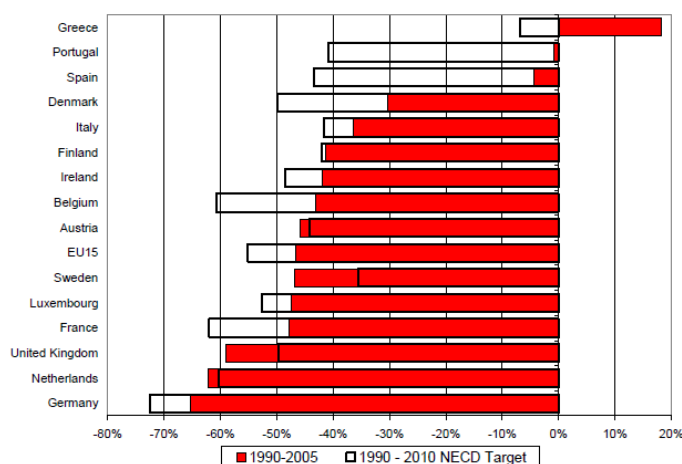
### 1.1.3 Effets

Les COV peuvent avoir un impact direct sur la santé humaine ou bien indirect, notamment par l'intermédiaire de la formation d'ozone troposphérique. Les effets directs sur l'être humain sont plutôt mal connus sur le long terme du fait d'un manque d'études sanitaires dédiées. Certains composés comme le benzène ont clairement été désignés comme responsables de leucémies et d'autres ont été déclarés comme cancérogènes. La grande majorité des COV n'a pas de conséquences aussi graves sur la santé mais est à minima responsable d'augmentation de difficultés respiratoires pour des concentrations usuelles. Les effets indirects des rejets de COV dans l'atmosphère concernent principalement la création d'ozone troposphérique (basse couche de l'atmosphère). Le cycle de Chapman qui décrit la formation d'ozone en présence de photons et également la formation de dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) en présence de monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ) se trouve perturbé par les COV dans l'atmosphère, ce qui se traduit par une surproduction d'ozone. Certains types de COV (*ozone depletion VOC*) sont également responsables de la déplétion de la couche d'ozone stratosphérique.

### 1.1.4 Réglementation

La réglementation en matière d'émissions de COV dans l'atmosphère intervient à plusieurs niveaux. Au niveau européen, le protocole de Göteborg signé en 1999 impose à chaque pays signataire un objectif de réduction des émissions sur une période de dix ans. A travers ce protocole, la France s'est engagée à faire passer ses émissions de 2 300 kT en 1998 à 1 100 kT en 2010. Ce protocole est en cours

de révision et devrait imposer un nouvel objectif à la France pour l'horizon 2020. La Figure 1-2 présente les valeurs cibles de réduction des émissions de COV et la réduction effective pour les principaux pays industrialisés européens.



**Figure 1-2 : Diminution des rejets de COV non méthaniques dans l'atmosphère par les principaux pays industrialisés européens. Source : EEA ((EEA) 2007)**

Comme cela a déjà été évoqué, la grande majorité des diminutions de rejets est imputable à une diminution des émissions du transport routier. Dans le futur, une baisse des émissions doit être effective dans l'ensemble des secteurs, dont le secteur de l'industrie manufacturière. Le texte de référence en matière d'émissions de COV est la directive européenne 1999/13/CE du 11 mars 1999 transposée en droit français par les arrêtés du 2 février 1998 et du 23 mai 2000 qui régissent les émissions de COV dans les secteurs d'activité les plus polluants. Suivant la quantité des rejets, les installations sont classées en différentes catégories et sont soumises à de stricts contrôles des émissions. Des limites d'émission sont fixées suivant la quantité initiale de solvant et la présence ou non d'un dispositif de traitement des effluents. Les textes législatifs imposent des valeurs limites d'émission (VLE) qui représentent une quantité moyenne de COV émise par heure. Ces respects de valeurs limites étant très onéreux à mettre en œuvre, notamment en cas de rejets non constants, un schéma de maîtrise des émissions peut être mis en place. Ce schéma permet de ne pas tenir compte des valeurs d'émission horaires à condition que le flux annuel émis respecte la VLE. Dans les deux cas, la quantité annuelle de COV émise dans l'atmosphère est identique. Le schéma de maîtrise des émissions permet par exemple de centrer les réductions d'émissions sur certains procédés

sans devoir forcément limiter les rejets sur d'autres. Il faut noter que cette alternative au respect des VLE n'est possible que pour les COV non définis comme très nocifs.

Dans le cas des industries émettant plus de 150 tonnes de COV par an, une taxe doit être acquittée, la TGAP (Taxe Générale sur les Activités Polluantes), dont le taux, en 2009, était d'environ 44 euros par tonne. Le coût de dépollution étant communément aux alentours de 1 000 euros par tonne, on comprend aisément que la majorité des industriels préfère pour le moment payer une taxe plutôt que d'investir dans un système de traitement.

#### **1.1.5 Mesures**

Les mesures de COV dans l'air sont régies par des normes stipulant les moyens et protocoles mis en œuvre. Du fait de la grande variété de molécules pouvant être présentes, la mesure de COV est une mesure de COV totaux réalisée par l'intermédiaire d'un détecteur à ionisation de flamme (norme NF X 43-301). Des normes spécifiques existent suivant les concentrations attendues. La norme NF EN 1269 est applicable pour les faibles concentrations (0-20 mg.Nm<sup>-3</sup>) alors que la norme NF EN 13526 est applicable pour les concentrations plus fortes (20-500 mg.Nm<sup>-3</sup>). Dans le cas de mesures de COV spécifiques pour une source ponctuelle, la norme NF EN 13649 décrit le protocole de mesure par adsorption sur cartouche de charbons actifs puis désorption et mesure par chromatographie en phase gazeuse.

## 1.2 Traitement de COV

En raison de la sévérité accrue des protocoles internationaux sur l'émission de composés organiques volatils dans l'atmosphère, les industriels utilisant des COV vont devoir limiter très fortement leurs rejets sous peine de sanctions financières. La diminution des niveaux d'émission par l'industrie peut être réalisée selon deux moyens. La première solution consiste à remplacer dans les procédés les COV utilisés par d'autres molécules de substitution moins nocives. Ce principe de substitution a notamment été possible pour certaines peintures ou solvants de dégraissage. Dans le cas où l'utilisation de COV est indispensable, un dispositif de traitement doit être mis en œuvre afin de limiter les rejets dans l'atmosphère. Le choix d'un système de traitement de COV sera fonction d'un grand nombre de paramètres. La difficulté du choix repose sur le fait que les considérations sont à la fois d'ordre technique et économique. Deux grandes familles de procédés existent. Elles diffèrent l'une de l'autre par la possibilité ou non de récupérer le COV, ceci afin de le réutiliser dans le procédé de fabrication. Le choix du moyen de traitement de COV va dépendre de la concentration du polluant en entrée ainsi que de la gamme de débit à traiter. Il existe la possibilité de mettre en œuvre des procédés de pré-concentration afin de faire fonctionner le système dans sa gamme d'utilisation optimale. La Figure 1-3 présente grossièrement les plages d'utilisation possibles des différents procédés.

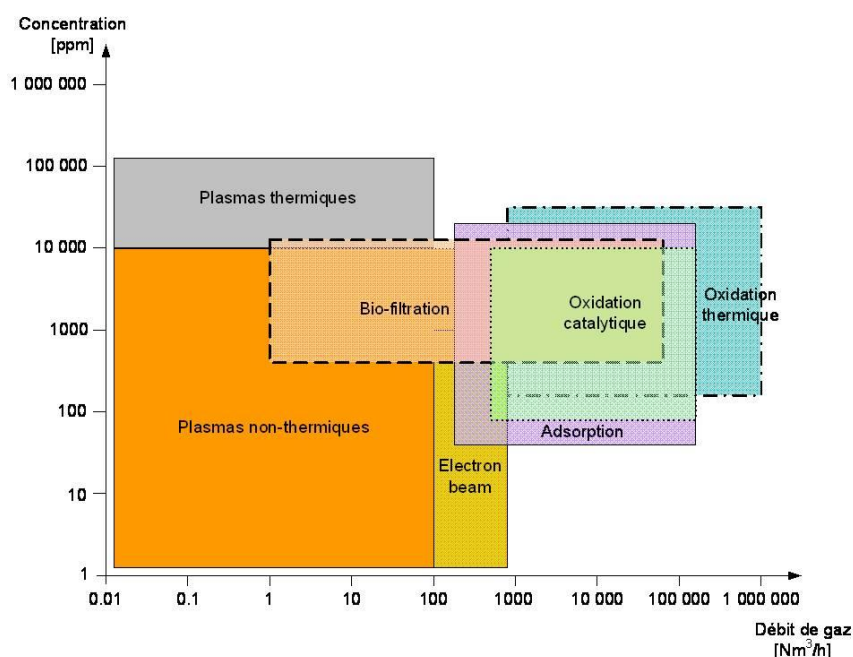


Figure 1-3 : Plage d'utilisation des différents procédés de dépollution de gaz chargé en COV



La bio-filtration et l'oxydation sont restreintes à de fortes concentrations. Le traitement par faisceau d'électrons est limité à une plage de débit utilisable très réduite. L'avantage des plasmas non-thermiques provient de leur utilisation sur une large gamme de concentration et de débit (Urashima et Chang 2000).

### **1.2.1 Procédés de récupération**

#### ***1.2.1.1 Adsorption (gaz-solide)***

Le COV est piégé par un matériau poreux (charbon actif, zéolite, polymère). Le processus d'adsorption sur du charbon actif est un processus d'adsorption physique c'est-à-dire que la molécule gazeuse est retenue dans les pores du matériau par les forces de Van der Waals. Lorsque le filtre au charbon est saturé, c'est-à-dire quand tous les sites d'adsorption sont occupés, il ne peut plus accepter d'autres molécules polluantes et il faut donc le nettoyer (le régénérer). La régénération du filtre peut se réaliser suivant différentes méthodes, parmi lesquelles sont principalement utilisées la régénération thermique gazeuse en utilisant un flux de vapeur à haute température, la régénération par chauffage direct du matériau filtrant et la régénération par lavage chimique. La régénération thermique du filtre peut être réalisée à la vapeur d'eau pour les composés très volatils et s'effectue en chauffant le charbon par un jet de vapeur portée à une température comprise entre 100 °C et 200 °C. Les COV contenus dans la vapeur sont ensuite récupérés en refroidissant la vapeur puis par décantation ou bien distillation, suivant que le composé est soluble ou non dans l'eau. La régénération peut se faire également en utilisant un nettoyant chimique liquide (solvant) ou bien par chauffage direct de l'adsorbant par effet joule (méthodes de régénération électrothermiques). L'humidité est un paramètre crucial dans l'utilisation de filtre au charbon actif car l'eau comble les sites potentiels de piégeage des COV et sature donc très rapidement le filtre. Les filtres au charbon actif sont particulièrement bien adaptés pour des COV ayant une température d'ébullition comprise entre 35 °C et 260 °C. Toutefois, le charbon actif présente des inconvénients comme par exemple son inflammabilité, son inefficacité sur les COV ayant une température d'ébullition élevée ou encore la nécessité d'un contrôle rigoureux de l'humidité. La zéolite, dont certaines structures sont hydrophobes, peut être utilisée comme filtre afin de pallier certaines de ces difficultés. La zéolite

possède une taille de pores fixe qui empêche certaines molécules de venir se fixer. Les zéolites hydrophobes peuvent être utilisées avec un taux d'humidité de 90 % sans modification notable de leur comportement.

#### **1.2.1.2 Absorption (gaz-liquide)**

L'absorption est réalisée en mettant en contact l'air pollué avec un solvant liquide. Le procédé est mis en œuvre dans une tour d'absorption conçue afin de maximiser la zone de contact entre l'air et le liquide. Un tel système peut traiter des débits de gaz compris entre 3 000 et 20 000 m<sup>3</sup>/h avec des concentrations de COV comprises entre 500 et 5 000 ppm et ce pour une efficacité de traitement comprise entre 95 % et 98 %. L'utilisation d'une structure à lit fixe peut permettre d'augmenter l'efficacité du procédé en augmentant la surface de contact vapeur-liquide ainsi que le temps de résidence dans le réacteur comme c'est le cas sur le schéma de la Figure 1-4.

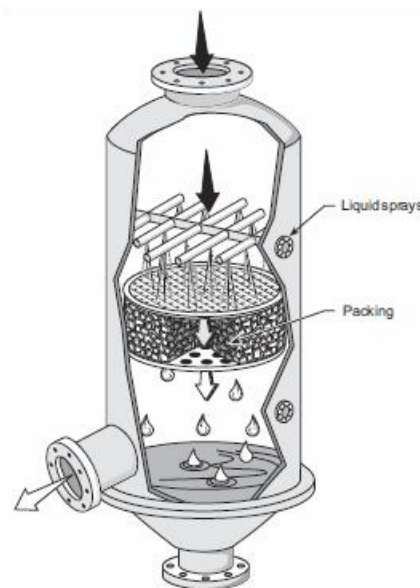


Figure 1-4 : Laveur humide avec système d'augmentation de l'interface gaz-liquide (packing) (Joseph et Beachler 1998)

#### **1.2.1.3 Condensation**

La condensation consiste à atteindre le point de liquéfaction du gaz afin de pouvoir recueillir le COV sous forme liquide. L'opération est possible soit en augmentant fortement la pression à température fixée, soit en réduisant la température du gaz pour une pression donnée. Deux types de condenseurs existent : en surface ou bien par contact direct (Revah et Morgan-Sagastume 2005). La condensation de surface s'effectue en faisant circuler un fluide réfrigérant dans les conduites et tubes d'un

échangeur de chaleur. Le composé organique volatil se condense sur les parois externes de l'échangeur. La condensation par contact direct consiste à pulvériser directement le liquide réfrigérant dans le flux de gaz. Une autre classification peut intervenir suivant la température de fonctionnement du procédé. La condensation conventionnelle est réalisée à des températures comprises entre 4 °C et 25 °C en utilisant de l'eau refroidie, alors que la condensation dite cryogénique l'est à des températures entre -45 °C et -65 °C, voire à -195 °C lors de l'utilisation d'azote liquide comme fluide réfrigérant. La Figure 1-5 présente un condenseur à tube. Le liquide réfrigérant effectue un aller-retour dans le condenseur afin d'augmenter les performances du système. Le temps de contact du gaz est augmenté par l'introduction de déflecteurs (baffles).

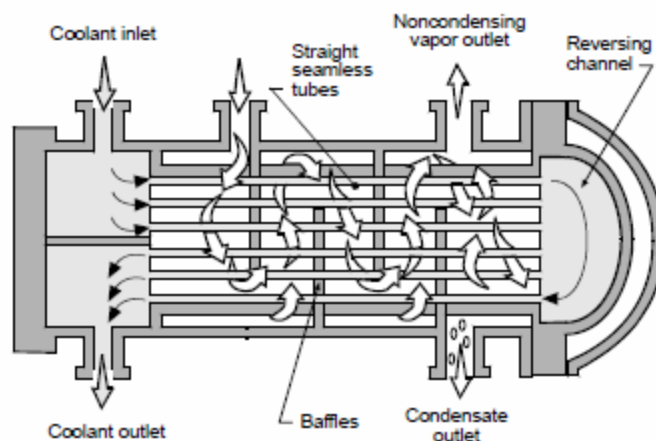


Figure 1-5 : Condenseur à tubes 1-2 (Richards 1999)

Les performances de la condensation cryogénique sont bien sûr largement supérieures à celles de la condensation classique mais la complexité et le coût des installations sont plus importants. Le problème de cette technique vient du contrôle des concentrations dans le réacteur lors du processus, afin d'éviter l'explosion de celui-ci lorsque la concentration atteint les limites d'explosivité. Cette technique est surtout adaptée pour les installations devant traiter un type de composé unique ; ainsi par exemple, l'effluent est composé d'un mélange d'un polluant condensable et d'un gaz porteur non condensable pour un couple pression-température donné. De plus cette technique est rentable dans les cas où la concentration de COV est suffisamment élevée ( $> 10 \text{ g.Nm}^3$ ) (Heymes 2005) et où la récupération du COV peut présenter un fort intérêt économique comme par exemple lors des phases de chargement ou de déchargement des navires supertankers.

### 1.2.1.4 Séparation par membrane

Les COV peuvent être retenus sur une membrane semi-perméable en polymère. Plusieurs types de séparation membranaires sont possibles suivant le processus utilisé afin de réaliser la séparation.

**Tableau 1-2 : Types de procédés de séparation membranaire et mécanismes de diffusion associés. (Khan et Ghoshal 2000)**

Table 3  
Basic type of membrane processes involved in industrial applications

Process	Driving Force	Transport Mechanism
Gas permeation	Concentration gradient	Diffusion transport
Reverse osmosis	Pressure differential	Diffusive solvent transport
Dialysis	Concentration gradient	Diffusive solute transport
Electro-dialysis	Electrochemical potential	Selective ion transport
Gel permeation	Concentration gradient	Diffusive solute transport
Pre-evaporation	Concentration	Selective physicochemical transport of solvent/solute

Les COV peuvent être extraits suivant la pression, leur concentration ou bien encore le potentiel électrochimique des solutés. La membrane laisse passer les COV mais est imperméable à l'air. Un système de pompage permet la création d'une forte différence de pression entre les deux parois de la membrane et force ainsi la diffusion du polluant (Figure 1-6). Les polluants peuvent ensuite être récupérés sous forme liquide par l'ajout d'un condenseur. Ce procédé concerne des applications où les concentrations et les débits sont faibles. Beaucoup de recherches restent à réaliser, notamment concernant les matériaux des membranes, afin d'optimiser les performances de cette méthode.

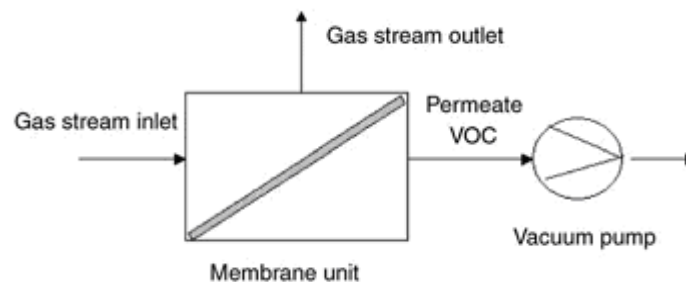


Figure 1-6 : Schéma de principe de la séparation membranaire (Revah et Morgan-Sagastume 2005)

### 1.2.2 Procédés d'élimination

### 1.2.2.1 Oxydation thermique

L'effluent contenant les COV est chauffé typiquement à une température comprise entre 760 et 980 °C pour laquelle se déroule un processus d'oxydation presque complet si le temps de résidence du gaz est suffisant. Le chauffage du gaz requiert une grande énergie et la consommation en fuel peut être très importante. Il peut y avoir formation de NO (et de NO<sub>2</sub>) si la température n'est pas régulée très précisément. L'efficacité énergétique de ce procédé est assez faible mais la possibilité de récupérer l'énergie peut améliorer le rendement. On récupère une partie de la chaleur produite par la combustion afin de préchauffer le gaz en entrée. Cette technique est utilisée principalement pour les fortes concentrations (> 1 000 ppm). La récupération d'énergie peut être effectuée de deux manières : récupération régénératrice (récupération de la chaleur pour usage interne) ou récupération récupératrice (récupération de la chaleur pour usage externe). L'oxydation thermique régénératrice utilise un matériau céramique en sortie de brûleur pour récupérer la chaleur (Figure 1-7). Lorsque la céramique approche de sa température de fusion, on dévie le flux de gaz vers un autre système céramique à plus basse température. La céramique chaude sert alors à chauffer le gaz entrant. En utilisant plusieurs lits fixes de céramique, il est possible de récupérer jusqu'à 95 % de l'énergie thermique. L'oxydation thermique récupératrice utilise un échangeur de chaleur classique et permet de récupérer jusqu'à 70 % de l'énergie injectée.

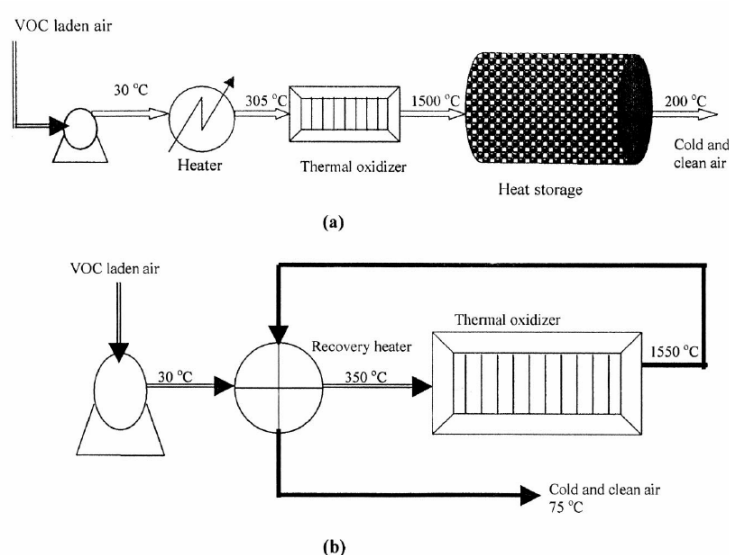


Figure 1-7 : Schéma de principe d'un procédé d'oxydation thermique (Khan et Ghoshal 2000)

Des efficacités de conversion de 95 % sont obtenues sur le benzène, le trichloroéthylène (TCE) et le toluène à 800 °C. Les systèmes d'oxydation thermique sont capables de traiter des volumes compris entre 1 700 et 850 000 m<sup>3</sup>/h avec une concentration en COV comprise entre 100 et 2 000 ppm (Khan et Ghoshal 2000). La température de fonctionnement est fonction de la concentration de COV et de l'efficacité de destruction (DRE : Destruction and Removal Efficiency) désirée. Le temps de résidence des espèces est typiquement de 0,1 à 1 seconde. Pour des températures excédant 1000 °C, on peut avoir la production de NO ainsi que d'autres sous-produits, notamment dans le cas de la présence de composés halogénés. L'oxydation thermique est donc économiquement viable pour des concentrations élevées. Si la concentration en polluant est en moyenne trop faible, un système de pré-concentration peut être utilisé. L'utilisation de la pré-concentration n'est économiquement viable qu'à partir de 250 ppm en sortie du concentrateur.

#### ***1.2.2.2 Oxydation catalytique***

On utilise un composé pouvant catalyser l'oxydation du composé à une température comprise entre 150 °C et 400 °C. Le gaz est préalablement chauffé dans un échangeur thermique puis passe au travers d'une structure en nid d'abeille ou monolithique recouverte d'un catalyseur. La catalyse est facilement utilisable pour les petites installations et lorsque le temps de séjour dans le réacteur est limité. L'efficacité de conversion demeure dépendante de la température. Par exemple à 150 °C, le toluène n'est détruit qu'à 25 %, mais si la température augmente jusqu'à 280 °C, l'efficacité de destruction atteint 95 %. Un catalyseur possède souvent une efficacité optimale pour une certaine famille de composés chimiques. Dans le cas d'une utilisation avec un effluent composé de divers composés chimiques de familles différentes, la performance du catalyseur peut se trouver altérée. Il y a donc un problème lorsque le but est de supprimer une large gamme de COV d'un effluent gazeux. Le catalyseur est également très sensible à l'empoisonnement par certaines substances (soufre, plomb, arsenic, halogènes) et le problème du retraitement du catalyseur contaminé reste entier. La sensibilité du catalyseur à certaines espèces doit donc être prise en considération lors du choix du catalyseur pour un système. Il peut aussi y avoir déformation du catalyseur lors de son utilisation à haute température. Les procédés d'oxydation catalytique sont assez efficaces car ils ne rejettent en sortie *a priori* que du CO<sub>2</sub> et de l'eau mais une grande partie de l'énergie

est perdue dans le chauffage du gaz. La Figure 1-8 présente un schéma d'un processus d'oxydation catalytique avec récupération de chaleur.

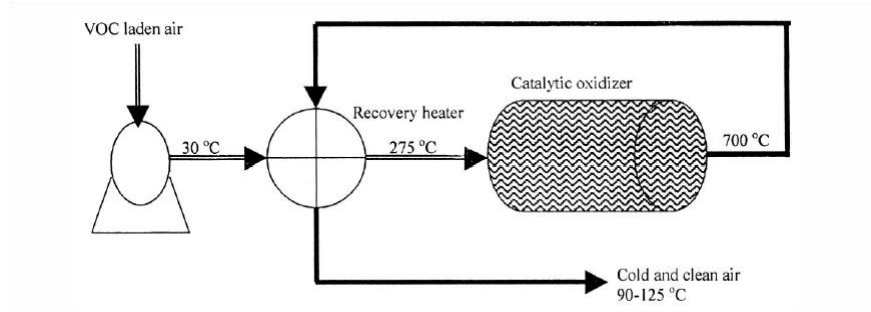


Figure 1-8 : Schéma de principe d'un procédé d'oxydation catalytique (Khan et Ghoshal 2000)

### 1.2.2.3 RFR (Reverse Flow Reactor)

Il s'agit d'un réacteur adiabatique dans lequel le sens de circulation du flux de gaz est inversé périodiquement, créant ainsi un régime transitoire. Le réacteur contient un matériau catalytique. Le fait de changer périodiquement le sens de l'écoulement du gaz permet de conserver la chaleur produite par les réactions chimiques à l'intérieur du réacteur (heat trap effect) et donc d'activer le catalyseur (Salomons, et al. 2004). La Figure 1-9 présente le principe de fonctionnement de ce type de réacteur.

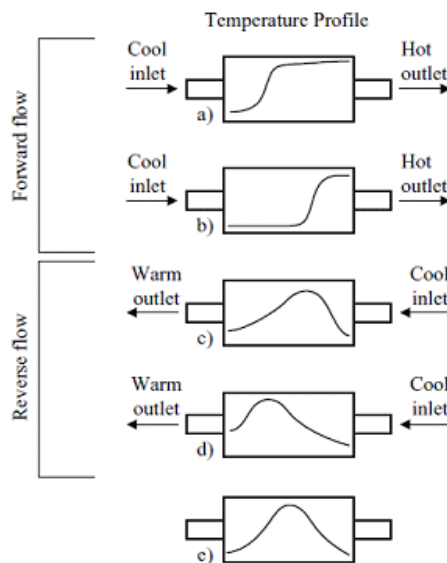


Figure 1-9 : Principe du piégeage de la chaleur dans un réacteur à flux inversé (Salomons, et al. 2004)

La limitation des échanges de chaleur, garantissant un fonctionnement transitoire, est un paramètre clé et différentes techniques existent afin de réaliser cette opération délicate. Ce type de réacteur nécessite un système de préchauffage afin d'activer le catalyseur en début de cycle. La chaleur est ensuite produite par les réactions chimiques exothermiques. Le fait d'être très peu consommateur en énergie est un gros avantage pour le RFR qui est encore un procédé en développement et dont le coût d'installation reste élevé ; mais on peut penser à terme qu'il pourrait concurrencer les procédés d'oxydation thermique et catalytique classiques.

#### **1.2.2.4 Bio-filtration**

Les bio-filtres utilisent la faculté de certains micro-organismes vivants de se nourrir de COV pour les transformer en sous-produits non nocifs. L'effluent passe au travers d'un lit sur lequel des micro-organismes en culture vont convertir les COV et ne rejeter que du CO<sub>2</sub>, de l'eau et des sels minéraux. Cette technique nécessite des équipements de grandes dimensions du fait que l'effluent gazeux doit posséder un temps de résidence très long dans le réacteur. La forte perte de charge de ce type de procédé est un facteur limitant. Un contrôle extrêmement précis des conditions opératoires comme la température, le taux d'oxygène, le pH et l'humidité, est également nécessaire afin de favoriser le développement des micro-organismes vivants (Datta et Allen 2005). Le bio-filtre nécessite d'être remplacé tous les 3 à 7 ans, suivant sa conception et ses paramètres d'utilisation, principalement à cause de processus de minéralisation. La bio-filtration est principalement utilisée pour des concentrations de COV moyennes (de l'ordre de la dizaine de ppm) et des débits importants. Les faibles coûts d'investissement et de maintenance en font une technologie très avantageuse dans certains cas ; toutefois, l'efficacité du procédé va dépendre de certaines caractéristiques chimiques du polluant comme par exemple son coefficient de solubilité, ce qui réduit la gamme de molécules traitées efficacement aux molécules possédant un faible poids moléculaire et un fort coefficient de solubilité. Il existe aussi certains COV dont la dégradation est très difficile voire impossible du fait de la présence de liaisons chimiques complexes, comme par exemple les aromatiques polycycliques, ou celle de composés halogénés (Tableau 1-3). En cas d'oxydation incomplète, des sous-produits peuvent être créés nécessitant parfois un dispositif de traitement annexe.



**Tableau 1-3 : Biodégradabilité de différents composés chimiques par un procédé de biofiltration. (Revah et Morgan-Sagastume 2005)**

Table 3.5. Biodegradability of various compounds

Biodegradability	Compounds
Rapid	Alcohols <sup>a,b</sup> , aldehydes <sup>a</sup> , ketones <sup>a,b</sup> , esters <sup>a,b</sup> , ethers <sup>a</sup> , organic acids <sup>a</sup> , terpenes, amines <sup>a</sup> , thiols <sup>a</sup> , sulfides, ammonia
Slow	Hydrocarbons <sup>a,b</sup> , phenols <sup>a</sup>
Very slow	Halogenated hydrocarbons <sup>a,c</sup> , polycyclic aromatic hydrocarbons

<sup>a</sup> Branched molecules are less biodegradable

<sup>b</sup> Removal in biofilters follows alcohols > esters > ketones > aromatics > alkanes

<sup>c</sup> Biodegradability decreases with higher number of halogens

#### 1.2.2.5 Oxydation UV et photo-oxydation

A l'exposition à un rayonnement ultra-violet, on adjoint l'action d'un composé oxydant comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène, afin de convertir les COV en dioxyde de carbone et en eau. Le rayonnement UV est produit par une lampe à décharge basse pression (Hg) ou haute pression (lampe excimère). Les UV servent en quelque sorte de catalyseur à la réaction d'oxydation. Les limites de cette technique viennent du faible rendement des lampes UV (pour une lampe au mercure, environ 35 à 40 % de l'énergie est convertie en lumière) et du long temps de résidence nécessaire. Un développement supplémentaire de cette technologie a conduit à l'oxydation photocatalytique qui utilise un matériau semiconducteur (type TiO<sub>2</sub>) et un rayonnement UV. Comme la bio-filtration, la photocatalyse est limitée au traitement de faibles concentrations de polluants et nécessite des temps de résidence importants pour être efficace.

#### 1.2.2.6 Plasmas thermiques

Le traitement des COV par plasma thermique a été étudié intensivement dans les années 1990, débouchant sur quelques applications industrielles. Le traitement d'effluent gazeux n'est pas la principale application en raison du faible volume de décharge. Les plasmas thermiques peuvent être par contre très efficaces pour le traitement de COV contenus dans le sol ou bien dans des sédiments marins (Hammer 1999). La production d'oxydes d'azote ou d'acides est un problème pour ce type de plasma fonctionnant à très haute température (6 000 – 10 000 °K). Des dispositifs de post traitement sont souvent nécessaires afin de limiter les rejets de

NO<sub>x</sub>. Les systèmes utilisant des plasmas thermiques sont souvent de forte puissance (centaines de kW) et nécessitent un équipement assez lourd.

#### ***1.2.2.7 Plasmas non-thermiques***

L'utilisation de plasmas froids en vue de détruire certains composés nocifs contenus dans un effluent gazeux a été investiguée par un grand nombre d'équipes de recherche ainsi que par quelques entreprises. Ce type de plasma permet de limiter l'échauffement du gaz, très consommateur en énergie. Ces plasmas peuvent être obtenus par faisceaux d'électrons ou décharges électriques pré-disruptives. Les types de décharges électriques utilisées sont principalement des décharges à barrière diélectrique et des décharges couronne. Dans ces décharges, le champ électrique va permettre de transférer la majeure partie de l'énergie aux électrons et non aux molécules du gaz. Les électrons énergétiques produits vont être impliqués dans des collisions inélastiques avec les composants majoritaires du gaz (azote, oxygène, vapeur d'eau) et ainsi créer des espèces réactives comme N<sub>2</sub><sup>\*</sup>, N(<sup>4</sup>S), O<sub>2</sub><sup>\*</sup>, O(<sup>1</sup>D), O(<sup>3</sup>P) ou encore OH. Les espèces réactives sont créées soit par collision directe avec les électrons, soit par réaction des radicaux, atomes et espèces excitées ainsi produites avec les molécules du gaz. Les espèces réactives vont ensuite pouvoir réagir avec les molécules du gaz (pour former l'ozone par exemple) mais aussi avec la molécule polluante et ses sous-produits de dégradation. Un grand nombre de COV a déjà fait l'objet d'études de leur destruction par plasma non-thermique (Kogelschatz 2003).

A l'exception de l'adsorption et de la séparation membranaire, le traitement de COV est réalisé par oxydation. L'oxygène ou bien les composés oxygénés possèdent un potentiel d'oxydation qui quantifie leur capacité à oxyder une molécule. Plus le potentiel d'oxydation est élevé, plus le composé oxydera facilement le polluant. Dans le cas d'une décharge électrique dans l'air humide, on produit de l'oxygène atomique O, des radicaux hydroxyles OH et des composés oxydants stables comme l'ozone (O<sub>3</sub>) et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Le Tableau 1-4 présente le potentiel d'oxydation de différentes espèces, parmi lesquels les produits de décharge figurent en bonne place (potentiel d'oxydation élevé). Les plasmas non-thermiques semblent donc représenter une technologie prometteuse en ce qui concerne l'oxydation de COV.

Tableau 1-4 : Potentiels d'oxydation de différentes espèces oxydantes

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V)
$F_2$	3.0
OH	2.8
$O(^1D)$	2.42
$O_3$	2.07
$H_2O_2$	1.77
$KMnO_4$	1.7
$ClO_2$	1.5
$Cl_2$	1.36
$O_2$	1.23

Source : CRC Handbook of chemistry and physics,  
D.R. Lide, 85 th edition, CRC Press, 2004

### 1.2.3 Conclusion

La grande diversité des émissions de COV rencontrées dans l'industrie ainsi que le nombre important de technologies de dépollution différentes rendent le choix d'un procédé de traitement de gaz complexe. Beaucoup des technologies présentées précédemment font encore à l'heure actuelle l'objet de recherches et de développements. C'est le cas en particulier de la filtration biologique, de la séparation par membrane ou bien du traitement par plasma non-thermique qui n'ont pas atteint une maturité suffisante pour être employés communément. Le choix du procédé de traitement à mettre en œuvre va dépendre principalement des paramètres d'émission (débit de gaz, concentration et types de molécules polluantes) ainsi que de paramètres inhérents au processus (utilité de la récupération des COV, possibilité de mise en œuvre de la récupération de chaleur, disponibilité de fluide frigorigène). L'analyse de ces paramètres va permettre en premier lieu d'évaluer la faisabilité technique de tel ou tel procédé. Le choix final

s'effectue ensuite principalement sur des critères économiques (coût d'investissement initial, coût de maintenance, durée de vie).



## Chapitre 2

# Plasmas non-thermiques et axes d'amélioration

### 2.1 Plasmas non-thermiques

L'intérêt des plasmas non-thermiques pour la dépollution de certains effluents gazeux réside précisément dans le fait que cette technique limite l'énergie perdue dans le chauffage du gaz. Dans certains procédés classiques comme l'oxydation thermique, une grande partie de l'énergie est dépensée afin de chauffer le gaz et non dans la création d'espèces réactives. Les plasmas non-thermiques vont permettre de concentrer l'énergie dans la création d'électrons très énergétiques ( $T_e > 10\,000\text{ K}$ ) qui vont assurer l'ionisation du gaz ainsi que la création d'espèces réactives par collisions électroniques inélastiques. En résumé, l'objectif résulte en la création d'électrons d'énergie suffisante pour briser ou exciter les liaisons internes des molécules du gaz. La technique permet la création de radicaux semblable à ce qu'elle aurait été à une température de  $10\,000\text{ K}$  alors que le gaz reste à température ambiante. La particularité des plasmas non-thermiques réside donc dans le fait qu'ils sont caractérisés par une température électronique (température des électrons) nettement supérieure à la température des ions et des molécules neutres ( $T_e \gg T_{\text{ion}} \geq T_{\text{gaz}}$ ).

Plusieurs façons de créer un plasma froid ont été envisagées dans le passé. Le faisceau d'électrons est sûrement la méthode la plus efficace pour détruire les composés polluants (Penetrante, Bardsley et Hsiao 1997) mais de nos jours les

décharges électriques de type décharge couronne ou bien décharge à barrière diélectrique sont privilégiées pour leur simplicité de mise en œuvre. Les deux défis restant à relever pour les plasmas non-thermiques sont l'amélioration de leur efficacité énergétique et la réduction de la formation de produits secondaires qui peuvent être aussi nocifs, voire plus dangereux que le composé initial.

### **2.1.1 Faisceau d'électrons**

La façon la plus immédiate de créer des électrons très énergétiques est d'utiliser un faisceau d'électrons. Les électrons créés par un filament sont accélérés par un champ électrique élevé dans une enceinte sous vide. Ils sont ensuite injectés dans la zone de décharge au travers d'un feuillet métallique dont le matériau (titane) doit permettre le passage d'un maximum d'électrons. La réalisation d'une fenêtre de transmission efficace et pour un coût relativement faible, constitue l'un des objectifs majeur de la recherche sur cette technologie. Les électrons vont alors créer un plasma en entrant en collision avec les molécules du gaz (à pression atmosphérique). L'intérêt du système réside dans le fait que les électrons sont mono énergétiques avec une énergie comprise entre 100 keV et 1 MeV suivant les systèmes. Afin d'augmenter la surface du faisceau et ainsi augmenter les dimensions du plasma, il est possible de l'étendre au moyen d'un champ magnétique (Urashima et Chang 2000). Bien que l'efficacité de ce type d'équipement ait été démontrée notamment en ce qui concerne le traitement de COV de type toluène (~ 30 % de destruction avec une énergie équivalente à 8,3 J/L et 2 000 ppm de toluène (Han, et al. 2003) ou trichloroéthylène (Hsiao, et al. 1995), le coût d'investissement prohibitif et l'encombrement important semblent limiter l'utilisation commerciale de ce procédé en milieu industriel.

### **2.1.2 Plasmas micro-ondes et radiofréquences**

Des plasmas micro-ondes (domaine des hyperfréquences, typiquement 2,46 GHz) ont été étudiés afin d'évaluer leur efficacité de traitement d'effluents gazeux chargés en COV, notamment sur des composés fluorocarbonés (CFC, PFC) utilisés largement dans l'industrie microélectronique. Ce type de plasma, bien que considéré comme plasma non-thermique, porte le gaz à une température comprise entre 500 et 5 000 °K. Une grande partie de l'énergie injectée sera donc utilisée pour le chauffage du gaz. Des efficacités de conversion de 95 % peuvent être obtenues sur

des composés fluorés (type SF<sub>6</sub>) à des concentrations initiales supérieures au millier de ppm (Kabouzi, et al. 2003). L'avantage des décharges micro-ondes continues réside dans leur capacité de production d'électrons qui s'effectue continuellement au lieu des quelques instants de la propagation du front d'ionisation dans les décharges électriques. Malgré un coût de destruction par molécule supérieur à celui d'une décharge électrique de type couronne ou à barrière diélectrique, les décharges micro-ondes peuvent être utilisées dans le cas de fortes concentrations où les décharges à barrière diélectrique perdent rapidement de leur capacité de destruction. La contrepartie de l'utilisation des micro-ondes vient de la forte création de NO et de NO<sub>2</sub> inhérente à l'élévation de la température du gaz. La destruction du toluène en forte concentration (~1 500 ppm) a également été obtenue par ce type de décharge (Mok et Cho 2004) pour un coût énergétique de destruction de 1 100 eV par molécule.

L'utilisation de plasmas radiofréquences (fréquence d'alimentation de 13,6 MHz) en vue d'applications de dépollution a également été étudiée. La température du gaz est moins élevée que pour les décharges micro-ondes, ce qui les rend plus proches d'un plasma non-thermique. La destruction de molécules odorantes comme le diméthylsulfure ou le méthane-thiol a été étudiée avec succès (Tsai, et al. 2003). La possibilité d'utiliser une alimentation radiofréquence avec une géométrie DBD existe mais la barrière diélectrique voit sa tenue en tension abaissée par l'utilisation de fréquences supérieures à 10 MHz. Les limitations de l'utilisation de plasmas radiofréquence en matière de dépollution d'effluent industriel viennent de la complexité de réalisation et du coût de l'alimentation électrique nécessaire pour l'obtention de fortes puissances et donc le traitement de forts débits.

### **2.1.3 Arcs non-thermiques**

L'utilisation de système à arc non-thermique (de type arc glissant ou arc rotatif) a également été étudiée par plusieurs équipes afin de détruire des COV ou bien pour le reformage de l'éthanol (Aubry, et al. 2005) et du méthane (Ahmar, et al. 2006) en vue de la production d'hydrogène. Les décharges à arcs glissants sont produites par l'application d'une haute tension continue ou sinusoïdale entre deux électrodes divergentes. Le flux de gaz passant entre ces deux électrodes entraîne un déplacement de l'arc dans le sens du gaz. La longueur de l'arc augmentera donc du fait de l'augmentation progressive de la distance inter-électrode. L'arc glissant est un



plasma hybride dans le sens où lors des premiers instants après sa création, le plasma est un plasma thermique proche de l'équilibre thermodynamique local. A mesure que l'arc se propage, les pertes thermiques du plasma augmentent du fait de l'augmentation de la longueur de l'arc. L'alimentation électrique ne pouvant pas suivre l'augmentation du courant, le plasma devient hors équilibre avec une température électronique d'environ 1 eV (11 604 K) et une température du gaz chutant à 1 000 ou 2 000 K (Czernichowski 1994). L'arc finit enfin par se rompre lorsque sa longueur est trop importante et un nouvel arc est créé à la base des électrodes, recommençant ainsi le processus plus ou moins périodiquement. Les décharges glissantes ont prouvé leur efficacité dans le traitement des COV comme les aromatiques (toluène, xylène, benzène), mais aussi des composés plus difficiles à détruire comme les composés chlorés (Indarto, et al. 2007). Diverses études ont démontré une efficacité supérieure des arcs non-thermiques comparés aux décharges électriques de type couronne ou DBD en matière d'efficacité de conversion mais aussi de coût énergétique (Indarto, et al. 2007) (Du, Yan et Cheron 2007). Ces bons résultats peuvent en partie être dus à un effet thermique augmentant la cinétique réactionnelle d'oxydation des COV et favorisant ainsi leur décomposition. En contrepartie, ces températures élevées (plasma tiède) produisent des d'oxydes d'azote, problématiques pour une application de dépollution de l'air. Comme dans le cas des plasmas non-thermiques créés par décharges électriques, les bons résultats de conversion de COV obtenus doivent être pondérés par le fait qu'ils aient été obtenus pour des faibles débits ( $< 1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ). Certaines tentatives ont consisté à augmenter la capacité de traitement de ce type de décharge (Bo, et al. 2008) mais sans toutefois atteindre les débits imposés par un procédé industriel. D'autres techniques de création d'arcs non-thermiques ont été mises en œuvre comme par exemple l'injection de gaz en vortex au moyen d'électrodes coniques ayant pour résultat de mettre en mouvement rotatif les arcs créés dans le réacteur. Le procédé a pour avantage la création d'une décharge pouvant traiter un volume de gaz supérieur tout en gardant les caractéristiques des décharges glissantes classiques (Kalra, et al. 2005). Une nouvelle fois, la faiblesse des débits utilisés lors des expérimentations ( $\sim 3,6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) ne permet pas de conclure à la possibilité d'utiliser le procédé en milieu industriel malgré les bons résultats de destruction obtenus sur des molécules difficiles à décomposer comme le  $\text{CF}_4$  (Kim, et al. 2007).

#### 2.1.4 Décharges couronnes

Pour qu'il y ait création d'une décharge dans l'intervalle gazeux inter électrode, le champ électrique doit dépasser une certaine valeur seuil. La valeur de la tension nécessaire au claquage du gaz est déterminée par le produit de la pression par la distance inter électrode (loi de Paschen). Dans l'air sec à pression atmosphérique, le champ de claquage est typiquement aux alentours de 30 kV/cm. Les décharges couronnes sont produites lorsqu'un fort champ électrique est créé au voisinage d'une électrode. Un moyen de renforcer le champ est donc d'utiliser un jeu d'électrodes en géométrie asymétrique, une des deux électrodes possédant un faible rayon de courbure (fil, pointe) ; ainsi le champ électrique au voisinage de cette électrode sera bien supérieur au champ dans le reste de l'intervalle gazeux. Le champ électrique dans une décharge couronne est donc fortement hétérogène, au contraire des décharges DBD en géométrie coplanaire. Les géométries les plus courantes pour obtenir ce type de décharge sont la pointe-plan, le fil-cylindre ou le fil-plan. La décharge couronne est créée au voisinage immédiat de l'électrode de faible rayon de courbure (électrode active) et occupe un volume limité appelé volume actif, limité par la valeur locale du champ électrique, site où la très grande majorité des réactions chimiques auront lieu (Goldman, Goldman et Sigmond 1985). Suivant la polarité de l'électrode active, le comportement de la décharge sera différent. Par exemple, les décharges positives auront tendance à se développer sur une plus grande distance que les négatives (Moore et English 1949) (Yi et Williams 2002). Le courant inter-électrode est un courant ionique négatif ou positif selon la polarité employée dont la valeur est souvent faible. Contrairement aux décharges à barrière diélectrique, le risque d'arc dans une corona existe au voisinage de la tension de claquage. Afin d'empêcher le passage à l'arc, il est possible de limiter par exemple le courant dans le circuit électrique au moyen d'une résistance ou bien d'utiliser des impulsions de tension dont la durée est inférieure au temps d'établissement d'un arc électrique dans l'intervalle gazeux. On peut ainsi obtenir des pics de courant élevé (centaine d'ampères), associés, quelle que soit la géométrie des électrodes, au développement de décharges filamenteuses traversant la totalité de l'intervalle gazeux, tout en évitant un passage à l'arc qui peut s'avérer fatal pour le réacteur et l'alimentation électrique (Yan, et al. 2001) (Wu, et al. 2003).

### **2.1.5 Décharges à barrière diélectrique**

Une décharge à barrière diélectrique (DBD) est une décharge où au moins l'une des électrodes est recouverte d'une couche de diélectrique, prévenant ainsi le passage à l'arc. Du fait de la présence de la couche de diélectrique, ce type de décharge fonctionne uniquement en alternatif ou bien avec des tensions pulsées. Le rôle du diélectrique est double. D'une part, il limite la charge transportée par la décharge et donc impose une limitation de la densité de courant moyenne. D'autre part, il conduit à une répartition plus homogène des décharges en surface des électrodes isolées, induisant un claquage du gaz en de multiples points au lieu d'un point unique comme lors d'un arc électrique.

La première réalisation de ce type de décharge est due à Siemens en 1857 afin de produire de l'ozone. Pour la première fois, il était produit un plasma où l'une des électrodes n'était pas en contact direct avec le plasma. La production d'ozone et d'oxydes d'azote ont été les premières applications des décharges à barrière diélectrique à être étudiées. En 1932, K. Buss montra que la décharge est en fait constituée d'une multitude de filaments semblables à des arcs électriques. Ces filaments appelés micro-décharges ne conduisent en réalité qu'un très faible courant et ont été par la suite l'objet d'une intense recherche afin de déterminer leurs caractéristiques. Longtemps cantonnées à la production d'ozone, les décharges DBD ont, depuis les années 1970, été utilisées dans un grand nombre d'applications comme le traitement de surface (Wagner, et al. 2003) (Massines et Gouda 1998), le dépôt de couches minces (Majumdar et Hippler 2007), la dépollution d'effluents gazeux (Rudolph, Francke et Miessner 2002), l'excitation de laser CO<sub>2</sub>, les lampes excimères (Kogelschatz 1990) et bien sûr les écrans de télévision.

#### **2.1.5.1 Configurations**

Deux grands types de décharges existent : les décharges en volume et les décharges de surface. Les décharges en volume sont généralement initiées dans un champ électrique uniforme et ont un volume fixe. Les décharges de surface s'initient quant à elles le long de la surface d'un diélectrique dans un champ électrique hétérogène et ont un volume de décharge variable.

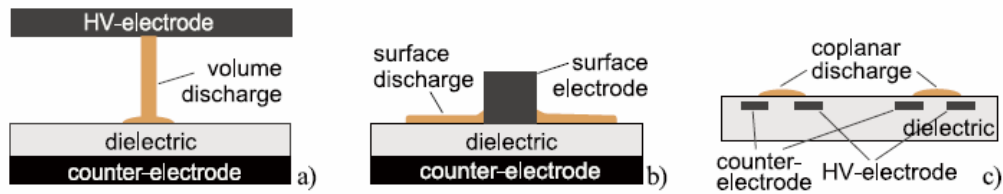


Figure 2-1 : Configurations des décharges à barrière diélectrique a) décharge en volume, b), c) décharge de surface (Pietsch 2001)

Pour les décharges de volume qui sont les plus utilisées, différentes configurations de décharge peuvent être utilisées (Kogelschatz, Eliasson et Egli 1999).

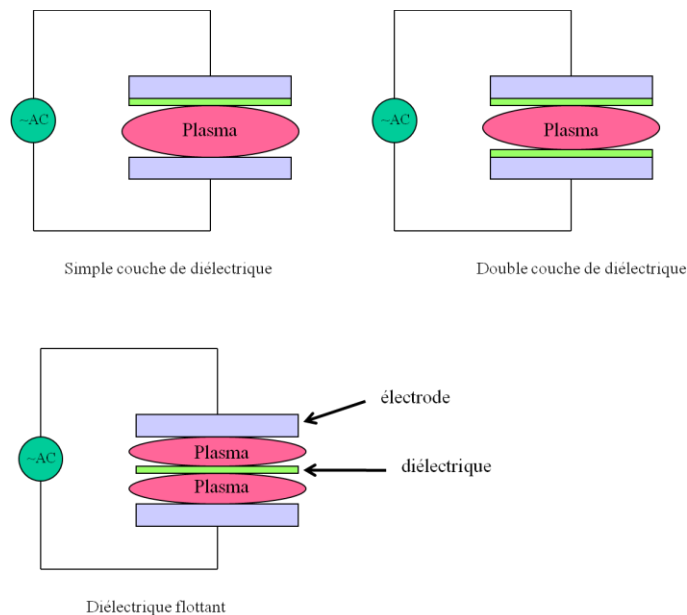


Figure 2-2 : Configurations possibles pour une décharge à barrière diélectrique en volume

La couche de diélectrique peut être placée directement au contact de l'électrode ou bien laissée "flottante". Typiquement, les matériaux les plus couramment utilisés comme diélectriques sont le verre (Pyrex®), le plexiglas, les céramiques ou bien encore des couches polymères. Le diélectrique ne laissant pas passer le courant (le diélectrique se charge), un fonctionnement en alternatif est obligatoire (ou avec une tension impulsionnelle). Les fréquences de fonctionnement sont comprises entre 50 Hz et 10 MHz (Kogelschatz 2003). Si la fréquence de fonctionnement est trop élevée, la limitation du courant par le diélectrique devient de moins en moins efficace (chauffage du diélectrique). Du fait de l'insertion du diélectrique, un courant de déplacement va se créer. Ce courant, purement capacitif, ne correspond pas à un

transport d'électrons comme pour un courant classique. Il s'agit d'un transfert de charges à l'intérieur du diélectrique. Le courant de déplacement est fonction de la constante diélectrique du matériau, de son épaisseur ainsi que de la valeur du  $dU/dt$ .

Lorsque le champ électrique dans l'intervalle gazeux devient supérieur à une certaine valeur appelée tension de claquage (breakdown voltage), la décharge s'initie en un grand nombre de filaments. Les dimensions de l'intervalle gazeux peuvent aller de 0,1 mm pour les DBD des écrans de télévision à plusieurs centimètres dans le cas des lasers  $CO_2$ . Pour les applications telles que la production d'ozone ou le traitement d'effluents gazeux, la distance inter-électrode est comprise entre un et trois millimètres.

#### **2.1.5.2 Micro-décharges - streamers**

A pression atmosphérique, la décharge créée est généralement fortement hétérogène. Le plasma est en fait constitué d'une multitude de filaments d'où l'appellation de décharge filamentaire. Chaque micro-décharge est un canal de plasma dont la durée de vie est extrêmement courte (20 – 100 ns) et dont la position varie aléatoirement dans le cas d'une électrode plane en fonction des sites de dépôt de charges engendrés par les filaments précédents. Le diamètre d'un de ces filaments est environ de 100  $\mu m$ . A la surface du diélectrique, du fait de l'accumulation de charges, il a été démontré que la surface occupée par le filament est beaucoup plus étendue (Eliasson, Egli et Kogelschatz 1994). Chaque micro-décharge est le fruit d'un canal faiblement ionisé appelé streamer. Du fait de l'accumulation de charges, le champ électrique résultant dans l'intervalle gazeux en regard du site de dépôt des charges se trouve réduit, ce qui aboutit à l'extinction du filament à peine quelques dizaine de nanosecondes après le claquage du gaz. Une fois les charges neutralisées en surface du diélectrique (par exemple par le changement de polarité), le champ électrique est à nouveau suffisamment élevé pour qu'il y ait claquage et donc propagation d'un nouveau streamer. La faible durée de vie de chaque filament mène ainsi à une très faible dissipation d'énergie thermique et donc au fait que le gaz reste à une température proche de la température ambiante (Chirokov, Gutsol et Fridman 2005).

L'étude des décharges filamentaires, et plus particulièrement l'étude des streamers, a fait l'objet d'intenses recherches lors des dernières décennies et est encore à ce

jour un domaine d'étude vivant, notamment avec la démocratisation des moyens d'imagerie rapide. La théorie des streamers a été développée dans les années 1940 par des auteurs tels que Reather, Loeb et Meek afin de répondre aux manquements de la théorie classique de claquage des gaz de Townsend. Cette théorie est en effet mise en défaut par les expériences de décharge dans des gaz à des produits pression-distance supérieurs à 200 torr.cm. Un certain nombre d'observations expérimentales (Meek 1940) ont conduit à la nécessité de développer une nouvelle théorie pour expliquer le claquage des gaz aux produits « pression×distance » élevés. La grande majorité des hypothèses faites sur la genèse des micro-décharges ont été vérifiées expérimentalement par la suite, ainsi que théoriquement grâce au développement de modèles de simulation. Les streamers sont un type particulier d'ondes d'ionisation. Ces ondes transforment l'énergie potentielle d'un champ électrique en énergie d'ionisation et d'excitation du gaz, et en énergie cinétique pour les molécules situées dans la région en avant du front de propagation de l'onde. Les paramètres influençant ce type d'onde sont le champ de charge d'espace, l'ionisation par collision électronique, la photo-ionisation, le chauffage du gaz et la conductivité de la région située devant le front d'ionisation. Suivant l'importance de ces paramètres, l'onde d'ionisation pourra être apparentée à un streamer ou bien à un leader (longues distances). Les streamers sont caractérisés par le fait que la conductivité du gaz devant le front d'ionisation est nulle et que le chauffage du gaz n'est pas significatif, contrairement aux leaders où les effets thermiques jouent un rôle prépondérant. Les ions étant trop lourds pour se déplacer durant le temps de propagation de ce type d'onde, on trouve également la dénomination d'ondes d'ionisation rapide (fast ionizing waves) (Lagarkov et Rutkevich 1993).

#### ***2.1.5.3 Avalanche électronique et propagation du streamer***

Le phénomène de claquage dans un gaz à pression atmosphérique débute par le processus de création d'une avalanche électronique primaire. L'avalanche électronique est initiée par un électron unique appelé électron germe (seed electron). Cet électron est présent à l'origine dans l'intervalle gazeux du fait des rayons cosmiques ou bien de la radioactivité naturelle des matériaux. Comme dans les décharges basse pression, la présence de cet ou de ces électrons germes est indispensable à la formation du plasma. Lorsqu'il est soumis à un champ électrique, l'électron est attiré vers l'anode et se trouve accéléré sur une distance correspondant

au libre parcours moyen. Il va ainsi acquérir assez d'énergie cinétique (dans le cas où le champ appliqué est supérieur au champ de claquage) pour ioniser les molécules du gaz. Chaque collision électronique entraînant l'ionisation va ainsi fournir un électron libre supplémentaire qui à son tour participera à l'ionisation du gaz. Le nombre d'électrons  $N_e$  dans l'avalanche dépendra de  $N_0$  le nombre d'électrons initial (à  $x=0$ ), de  $\alpha$  le coefficient d'ionisation et de  $\eta$  le coefficient d'attachement dans le cas d'un gaz électronégatif. Le nombre d'électrons créés après une distance  $x$  parcourue le long de l'axe de propagation du champ électrique sera égal à :

$$N_e = N_0 e^{(\alpha - \eta)x}$$

$\alpha$  : coefficient d'ionisation – nombre moyen paires électron/ion créées par impact électronique sur les neutres par unité de longueur ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\eta$  : coefficient d'attachement de Townsend – nombre moyen d'électrons perdus par attachement sur les molécules du gaz par unité de longueur ( $\text{cm}^{-1}$ )

La croissance du nombre d'électrons est extrêmement rapide et n'est fonction que du champ électrique extérieur (dont dépendent les coefficients d'ionisation et d'attachement). Du fait de leur différence de masse, les ions vont rester « sur place » alors que les électrons vont dériver très rapidement vers l'anode. On va donc très rapidement avoir une séparation des charges entre les électrons situés en tête d'avalanche et les ions positifs qui restent dans leur sillage.

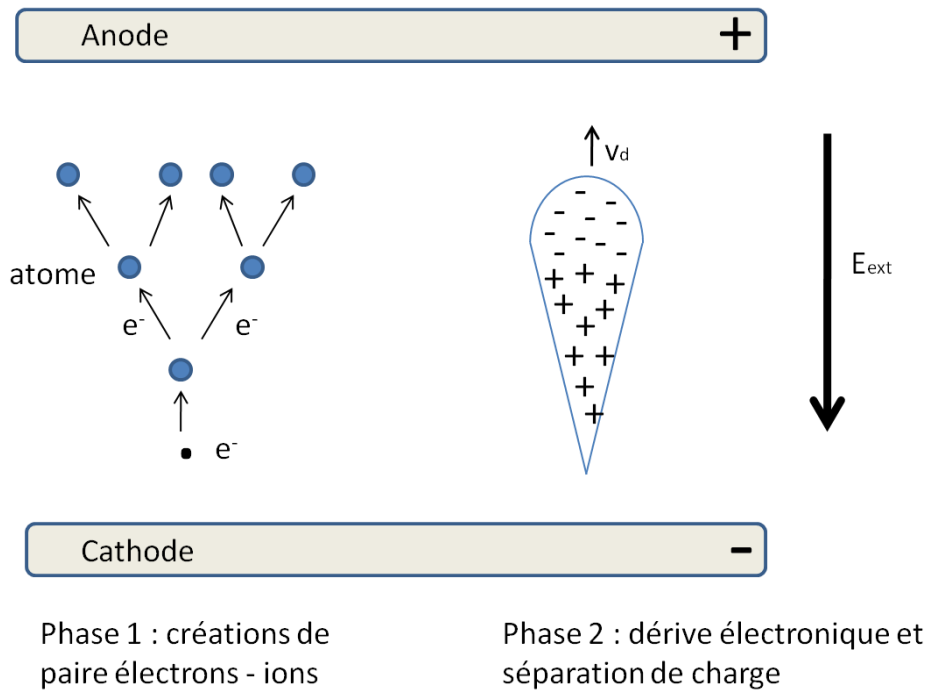


Figure 2-3 : Phase de formation d'une avalanche électronique

Les électrons en tête d'avalanche vont dériver vers l'anode avec une vitesse de dérive égale à  $v_d = \mu_e E_0$  avec  $\mu_e$  : mobilité des électrons et  $E_0$  : champ électrique extérieur. Les électrons vont également diffuser radialement et augmenter le diamètre de la tête d'avalanche (Fridman, Chirokov et Gutsol 2005). Dans le cas de l'air, on a typiquement une densité électronique de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  en tête d'avalanche pour un diamètre de l'ordre de  $10^{-2} - 10^{-1} \text{ cm}$ . Du fait du non respect de la condition de neutralité, une avalanche électronique primaire n'est pas un plasma. La séparation de charge appelée charge d'espace va induire un champ électrique colinéaire au champ électrique primaire appliqué entre les deux électrodes, ce qui va entraîner une distorsion de celui-ci. Au devant de la tête d'avalanche, le champ électrique externe et le champ électrique créé par la charge d'espace vont se renforcer. Par contre, entre les deux centres de charge, le champ externe et le champ de la charge d'espace vont être de direction opposée. Le champ résultant dans cette région sera donc plus faible.



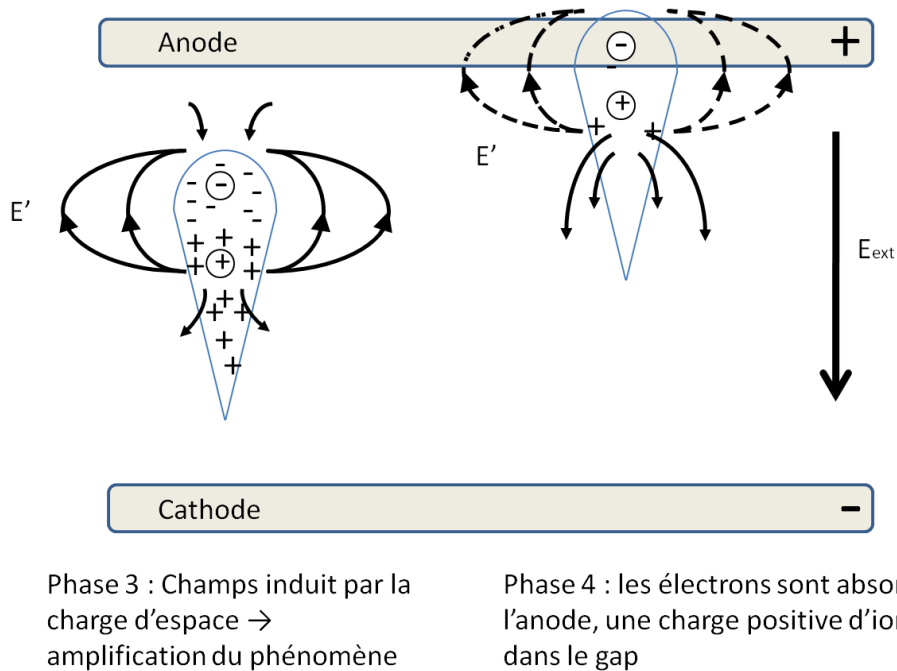


Figure 2-4 : Propagation de l'avalanche électronique et jonction à l'anode

Lorsque le champ créé par la charge d'espace devient du même ordre de grandeur que le champ électrique initial, il peut y avoir transformation de l'avalanche électronique en streamer. Plusieurs cas de propagation peuvent alors survenir en fonction de la valeur du champ électrique et de la largeur de l'intervalle gazeux (gap). La transition entre une avalanche électronique primaire et un streamer intervient lorsque le nombre d'ions ou d'électrons atteint  $10^8 - 10^9$  (critère de Meek-Reather), ce qui correspond à la création d'un champ de charge d'espace qui « écran » le champ électrique externe pour la tête du streamer. Toutefois ce critère ne prend pas en compte la diffusion électronique qui empêche tout streamer de se développer si la valeur du champ électrique externe est trop faible. Pour le cas de fortes surtensions ( $V$  appliquée  $\gg V$  breakdown), la densité critique ne peut être que de  $10^6$  alors que dans le cas de faibles tensions, la densité doit atteindre  $10^{16}$  car la diffusion est dominante.

Pour une distance inter-électrode faible et dans le cas où la surtension appliquée n'est pas trop élevée (par rapport à la tension de claquage), la transition avalanche-streamer intervient uniquement quand l'avalanche primaire atteint l'anode. Ainsi, lorsque la tête d'avalanche atteint l'anode, les électrons de tête sont absorbés par l'anode et laissent dans l'intervalle gazeux une trace d'ions positifs. Dans ce cas, le

champ électrique se trouve réduit au niveau de l'anode mais se trouve par contre renforcé à une distance environ égale à  $d=\alpha^{-1}$  qui correspond à la longueur d'ionisation, c'est-à-dire la longueur moyenne que doit parcourir un électron pour créer une paire ion-électron. Le streamer initié à cet endroit va alors se propager vers la cathode et est couramment nommé « cathode directed streamer » ou encore « positive streamer ».

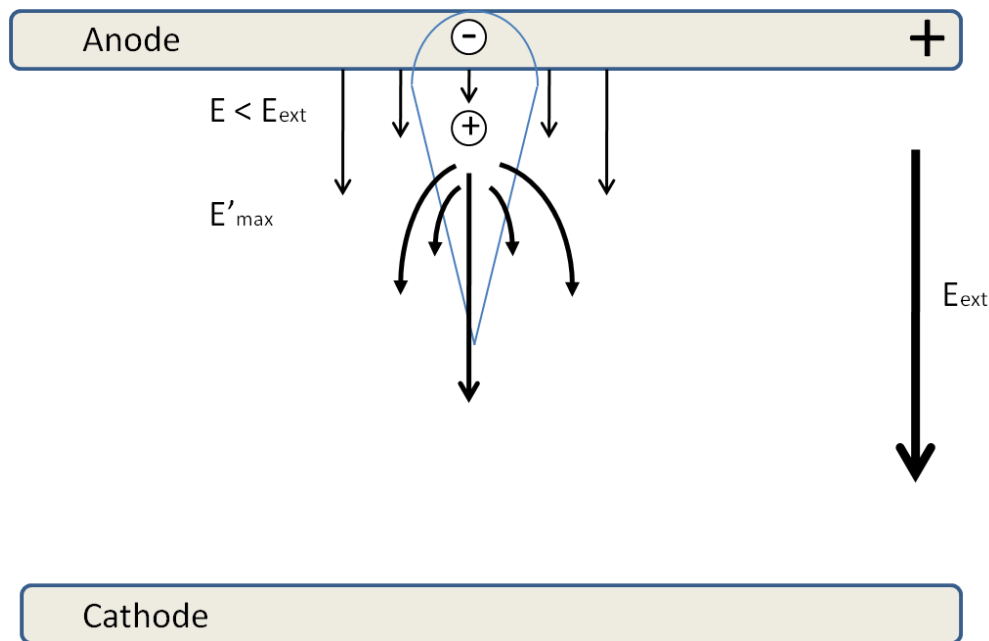


Figure 2-5 : Transformation d'une avalanche électronique en streamer à l'anode

Un streamer est un plasma faiblement ionisé qui va se propager dans l'intervalle gazeux du fait de son propre champ de charge d'espace. La propagation du front d'ionisation s'effectue selon deux phénomènes : l'ionisation directe et la photo-ionisation. Le phénomène de photo-ionisation est prépondérant dans le cas d'un streamer positif. Les molécules et atomes excités vont, en se relaxant sur leur niveau fondamental, émettre des photons qui vont pouvoir ioniser le gaz environnant. Les électrons créés durant ce processus de photo-ionisation vont pouvoir, dans certaines circonstances, donner naissance à de nouvelles avalanches électroniques appelées avalanches secondaires. Ces avalanches vont être attirées par la tête du streamer qui est constituée de charges positives puis venir se mélanger au corps du streamer déjà existant. A chaque processus de création d'avalanche secondaire, la tête du streamer se rapproche un peu plus de la cathode. Du fait que le streamer est toujours relié à l'anode par l'intermédiaire de son canal, la

tête du streamer agit comme une pointe portée à un potentiel positif. Le champ électrique à la tête du streamer se trouve alors renforcé à mesure que le streamer se propage, ce qui amplifie la création d'avalanches secondaires et donc augmente la vitesse de propagation (Grangé, et al. 1995). En pratique cette accélération a lieu au voisinage proche de l'électrode et non pas sur la totalité de la distance inter-électrode. Cela conduit à pouvoir obtenir des vitesses de propagation de streamer supérieures au moins d'un ordre de grandeur à la vitesse de dérive des électrons dans le champ électrique ambiant.

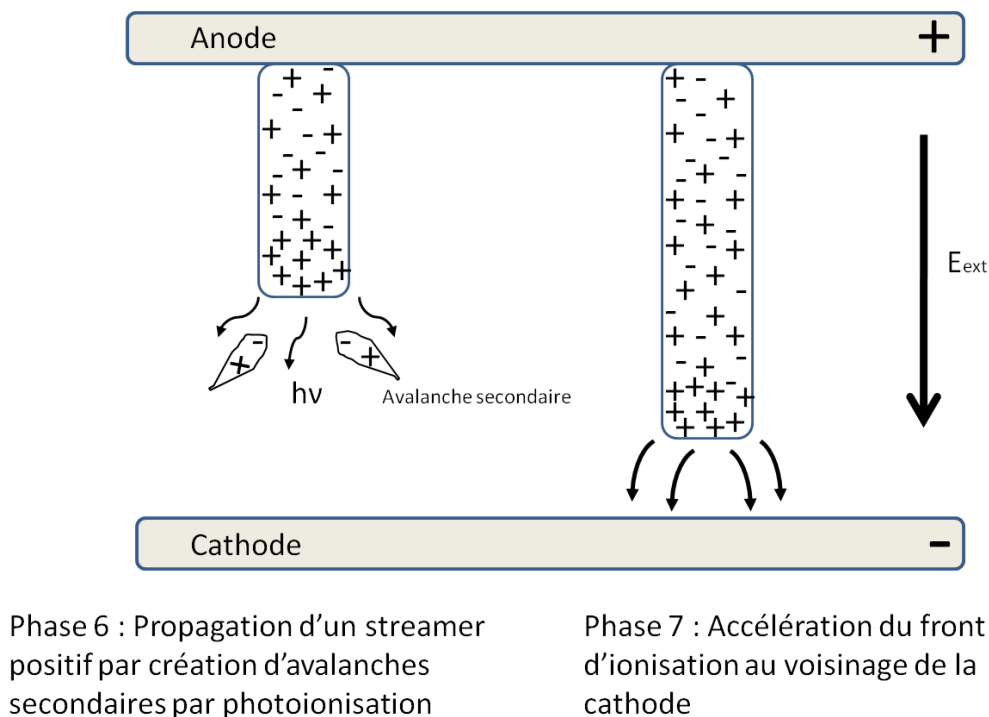


Figure 2-6 : Mécanisme de propagation d'un streamer positif

Du fait que les photons soient émis de façon isotrope autour de la tête du streamer, la propagation se réalise dans des directions différentes à chaque fois, d'où une propagation en « zig-zag » attendue. Toutefois, la direction des lignes de champ orientées vers la cathode reste finalement la direction de propagation privilégiée. Lorsque la jonction avec l'électrode opposée recouverte de diélectrique est réalisée, les charges positives constituant la tête du streamer vont se déposer sur la surface du diélectrique. Du fait que le champ électrique est « écranté » par la présence de ces charges, le champ dans le gaz apparaît localement comme faible et donc stoppe le mécanisme d'augmentation du courant et éteint le filament.

Dans le cas où l'on trouve des valeurs de surtension élevées, l'avalanche électronique primaire peut se développer très rapidement et la charge d'espace devient suffisante à la création d'un streamer avant même que les avalanches aient atteint l'anode. Le streamer va alors se propager vers l'anode (« anode directed streamer » ou « negative streamer ») ou bien, si le processus a lieu assez loin de la cathode, la propagation du streamer se fera dans les deux directions (« double headed streamer »). Dans le cas d'un streamer négatif, la tête est composée d'électrons et non plus de charges positives comme dans le cas du streamer positif. Les mécanismes de propagation de ce type de streamer sont différents du fait que la propagation du streamer et la dérive des électrons vont dans la même direction. Les avalanches secondaires créées en amont vont renforcer le champ local et donc permettre aux électrons de la tête de streamer de dériver plus rapidement. Le streamer absorbe alors les avalanches lorsqu'il les rattrape et forme un plasma quasi-neutre derrière la tête du streamer. Il est possible que dans ce type de propagation, le phénomène de photo-ionisation ne soit pas nécessaire et que la propagation suive les principes de celle d'une onde d'ionisation.

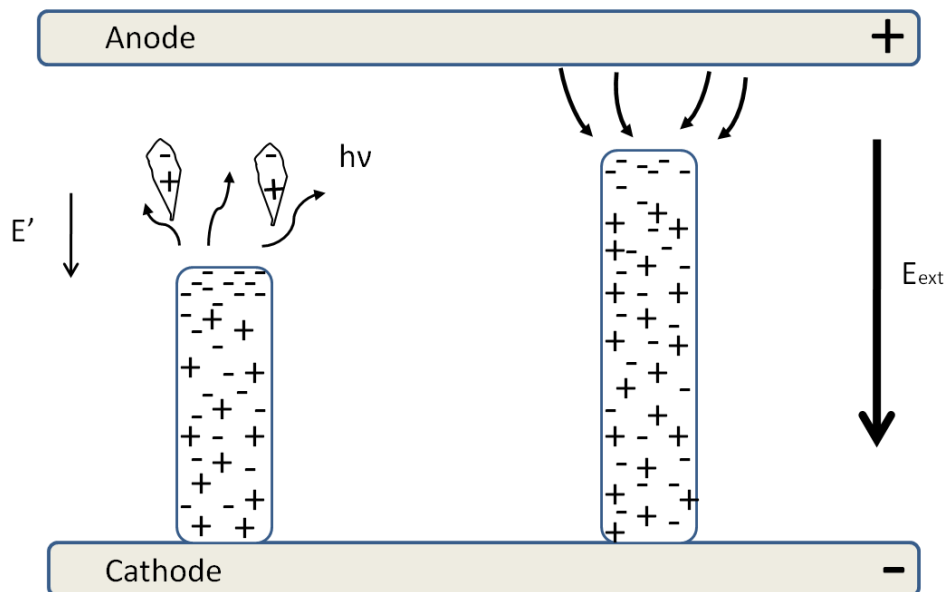


Figure 2-7 : Mécanismes de propagation d'un streamer négatif

Typiquement, la propagation proprement dite d'un streamer ne dure que quelques nanosecondes à la dizaine de nanosecondes (suivant les dimensions de l'espace inter-électrodes), mais les électrons restent présents dans le gaz sur une période

pouvant aller de 100 à 200 ns. Le diamètre d'un filament est du même ordre que celui d'une tête d'avalanche c'est-à-dire  $10^{-2} - 10^{-1}$  mm. Les charges déposées sur le diélectrique peuvent rester présentes durant un temps très long. L'écoulement de ces charges peut être favorisé par la présence de molécules d'eau.

#### ***2.1.5.4 Influence du diélectrique***

La surface du diélectrique commence à se charger lors de la phase d'avalanche électronique mais la très grande majorité des charges sont déposées lorsque le streamer atteint la surface. Le maximum de charge se trouve dans l'axe du filament mais la valeur de la charge de surface atteint une valeur de saturation du fait que les charges diffusent sur la surface. Les charges déposées sur le diélectrique créent un champ électrique opposé au champ électrique externe. Le champ électrique se trouve alors « écranté » sur le site de la décharge et donc le filament s'éteint naturellement. Ce phénomène explique pourquoi la présence d'une barrière diélectrique empêche tout passage à l'arc, dans le respect de la rigidité diélectrique du matériau. En l'absence de diffusion de ces charges, celles-ci peuvent rester sur le diélectrique pendant très longtemps. Au changement de polarité, le champ électrique issu des charges déposées va renforcer localement le champ électrique externe et donc permettre un amorçage pour une tension plus basse et localisée sur le même site que le filament précédent (effet mémoire). Cet effet mémoire peut être aussi dû au fait que la densité électronique dans le gaz reste supérieure sur le trajet du filament précédent et que la valeur du champ réduit  $E/N$  est plus élevée dans la colonne gazeuse (en raison d'un échauffement local de la colonne gazeuse) (Pietsch 2001). Les charges déposées à la surface du diélectrique vont s'étaler plus ou moins suivant les conditions de l'expérience : pour une surtension limitée, l'étalement des décharges sera indépendant des caractéristiques du diélectrique et uniquement dépendant de l'amplitude de tension ; pour une plus forte surtension, la permittivité relative et l'épaisseur du matériau gouverneront le mécanisme de propagation de la décharge de surface (Odic, Goldman, et al. 2006). Même dans une décharge en volume, la composante de décharge de surface peut être importante. Les charges déposées sur le diélectrique vont influencer sur la morphologie de la décharge (Celestin, et al. 2009). Un changement de l'état de surface du diélectrique aura une influence sur la migration des charges sur la surface et donc sur la décharge. La permittivité du matériau possède une grande influence sur les caractéristiques du paquet de charges déposé (Gibalov et Pietsch 2000). Une augmentation de la constante diélectrique du matériau va faire augmenter la

distance de propagation de la décharge (ainsi que l'amplitude des pics de courant) en surface de l'isolant, et donc l'aire occupée par les charges sur sa surface (Gibalov et Pietsch 2004). La surface occupée par les charges sur la surface du diélectrique est par conséquent plus importante que celle correspondant à la section usuelle du filament. De plus, même si deux décharges voisines ont des composantes volumiques filamentaires distinctes, elles exercent l'une sur l'autre une influence mutuelle par l'intermédiaire des charges déposées sur le diélectrique (via la composante surfacique de ces décharges). Les charges déposées en surface vont diminuer la valeur du champ électrique dans l'intervalle gazeux et ainsi donner lieu à des décharges moins énergétiques.

## 2.2 Chimie des décharges atmosphériques dans l'air

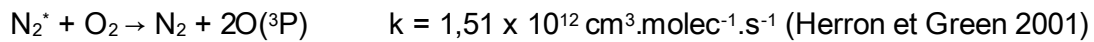
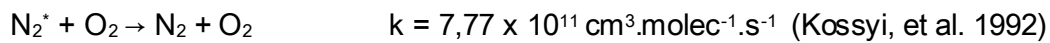
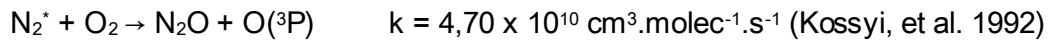
### 2.2.1 Création d'espèces réactives dans la décharge

Le rendement de création d'espèces réactives dans une décharge est fonction de l'énergie moyenne des électrons, elle-même fonction du champ électrique réduit  $E/n$  avec  $E$ : champ électrique et  $n$ : densité de molécules de gaz. L'énergie électrique va être transférée aux électrons puis aux molécules du gaz par collisions électroniques. Les collisions inélastiques conduisent à des phénomènes d'excitation (électronique, vibrationnelle), de dissociation (source d'atomes et de radicaux) et d'ionisation des molécules. Ainsi les réactions de dissociation par collision électronique directe peuvent produire de l'oxygène atomique à l'état fondamental  $O(^3P)$  ou bien à l'état excité  $O(^1D)$  :



L'énergie seuil de la réaction (R1) est de 6 eV tandis que l'énergie seuil de la réaction (R2) est de 8,4 eV (Eliasson et Kogelschatz 1991). Les sections efficaces des réactions de dissociation et d'ionisation par collision électronique vont être fortement dépendantes de l'énergie des électrons. Les constantes de réactions des processus électroniques peuvent être calculées à l'aide de logiciels commerciaux de résolution de l'équation de Boltzmann comme « BOLSIG » ou « ELENDIF » prenant en compte la fonction de distribution des électrons adéquate et les paramètres du gaz. La réactivité de l'oxygène atomique à l'état excité  $^1D$  est supérieure à celle de

l'état fondamental  $^3P$ . Toutefois l'oxygène atomique excité peut perdre rapidement son excès d'énergie par collision avec les molécules du gaz ( $N_2$  et  $O_2$ ) ce qui lui confère une durée de vie de l'ordre de la nanoseconde et un rayon de diffusion moyen de 270 nm (Holzer, Roland et Kopinke 2002). Par ailleurs, une grande part de l'oxygène atomique est créée par dissociation par des molécules de  $N_2$  excitées. La réaction d'excitation de la molécule d'azote possède une énergie seuil de 6,2 eV. On considère communément trois réactions impliquant l'azote moléculaire à l'état excité :



Comme dans le cas de l'oxygène moléculaire, les réactions de dissociation par collision électronique peuvent produire pour l'azote moléculaire, de l'azote atomique à l'état fondamental  $N(^4S)$  ou bien à l'état excité  $N(^2D)$  :



Le tracé de la section efficace de la réaction totale de dissociation de l'azote par collision électronique (R3 + R4) donné en Figure 2-8 laisse apparaître un maximum pour une énergie des électrons d'environ 50 eV (Itikawa 2006).

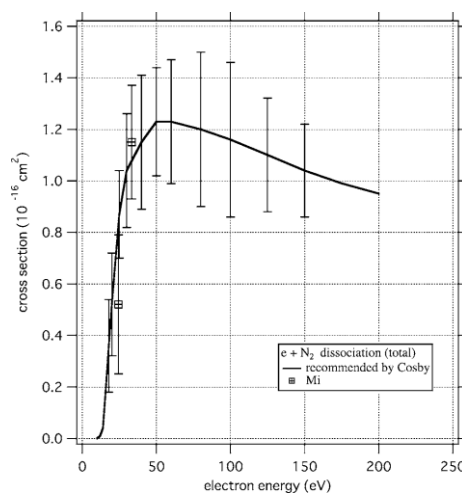


Figure 2-8 : Section efficace de collision électronique de l'azote moléculaire (Itikawa 2006)

Les sections efficaces de collision dépendent de l'énergie moyenne des électrons (énergie cinétique moyenne). Cette énergie moyenne des électrons va donc déterminer quels types d'espèces réactives vont être créés ainsi que le coût énergétique associé. Un calcul théorique effectué par Penetrante et al. (Penetrante, Bardsley et Hsiao 1997) pour une décharge dans l'air à pression atmosphérique dont les résultats sont montrés sur la Figure 2-9, permet de connaître la part d'énergie consommée par chaque processus de création d'espèces en fonction de l'énergie moyenne des électrons.

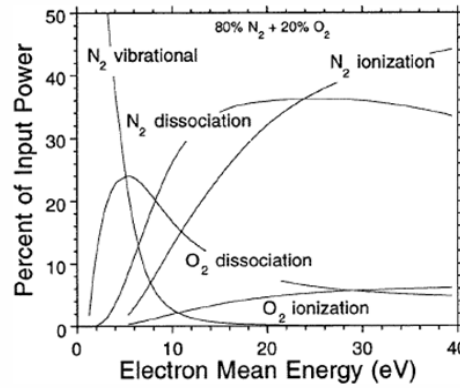


Figure 2-9 : Puissance consommée par différents processus électroniques dans une décharge électrique (air sec) (Penetrante, Bardsley et Hsiao 1997)

A faible énergie moyenne des électrons, la majorité de l'énergie est dépensée dans la réaction d'excitation vibrationnelle de la molécule de  $N_2$ . Une énergie moyenne de 5 eV est optimale pour la dissociation d' $O_2$  qui va être une source d'oxygène atomique. Les réactions impliquant les électrons vont avoir lieu lors de la décharge dans des temps très courts. Bien que les décharges atmosphériques soient des phénomènes hautement transitoires aussi bien spatialement que temporellement, on peut prendre en compte des valeurs moyennes pour la vitesse de dérive des électrons  $v_d$  ainsi que pour le champ réduit  $E/n$ . L'efficacité d'un processus électronique peut être évaluée par le calcul de la G-value, introduit par Penetrante et al. (Penetrante, Hsiao, et al. 1996) qui correspond au nombre de dissociations ou d'ionisations pour une énergie injectée de 100 eV.

$$G - value = \frac{100 \cdot k}{\frac{v_d E}{n}}$$

Avec  $v_d$  la vitesse de dérive des électrons et  $k$  le coefficient de réaction (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). La quantité  $k \times n \times n_e$  ( $n_e$ : densité électronique) représente le nombre de



réactions dans un volume unitaire par unité de temps et la quantité  $v_d \times E \times n_e$  représente l'énergie dépensée par un électron par volume unitaire et unité de temps. La G-value est donc le ratio de ces deux grandeurs. Le coefficient de réaction  $k$  dépend de l'intégrale réalisée entre la section efficace de collision et la fonction de distribution en énergie des électrons. Habituellement, on considère que la fonction de distribution en énergie des électrons est en équilibre avec le champ électrique local et dépend donc directement de la valeur du champ électrique réduit  $E/n$ .

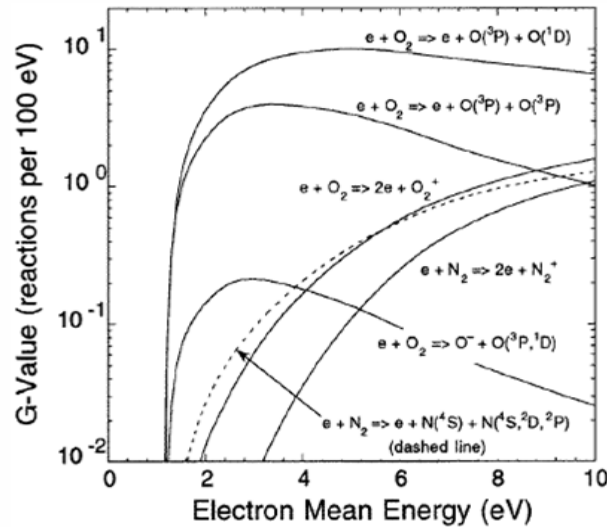
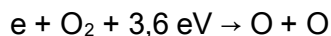


Figure 2-10: Valeurs de G-value calculées pour les processus de dissociation et d'ionisation dans l'air sec (Penetrante, Bardsley et Hsiao 1997)

Dans les gaz électronégatifs tel que l'oxygène (pur ou bien contenu dans l'air), les électrons peuvent être perdus par attachement électronique. Le processus pour l'air, en l'absence de champ électrique, est un attachement à trois corps :



En présence d'un champ électrique, les électrons sont perdus par processus d'attachement dissociatif :



La réaction d'attachement dissociatif nécessite un apport d'énergie externe (énergie cinétique des électrons). Lorsque l'humidité est faible, l'attachement avec les molécules d'oxygène joue le rôle le plus important.

La durée d'existence d'un filament est extrêmement courte. Seules quelques espèces neutres comme l'oxygène atomique, l'azote atomique et à degré moindre du monoxyde d'azote, seront effectivement créées lors de la phase de propagation du streamer. La phase de propagation va également produire des espèces moléculaires excitées comme l'oxygène et l'azote ainsi que des ions. D'autres espèces neutres comme l'ozone ou les oxydes d'azote sont créées dans les quelques centaines de nanosecondes suivant le passage du streamer. Ces réactions seront nommées réactions post-décharges.

En cas de présence d'eau, des radicaux OH peuvent être également formés. Dans les décharges où l'énergie moyenne des électrons est faible, trois types de réactions sont possibles :

Attachement électronique dissociatif :  $e + H_2O \rightarrow H^- + OH$

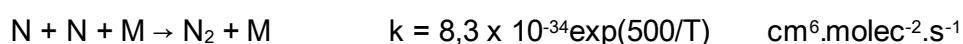
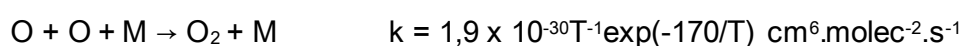
Dissociation par collision électronique :  $e + H_2O \rightarrow e + H + OH$  (énergie seuil : 5 eV par molécule)

Dissociation par  $O(^1D)$  :  $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$

Généralement, la production d'oxygène atomique est plus efficace dans les décharges électriques qu'avec un faisceau d'électrons. Par contre les faisceaux d'électrons seront plus efficaces pour la création de radicaux OH ; or il est admis que le potentiel d'oxydation du radical hydroxyle est plus élevé que celui de l'oxygène atomique.

### 2.2.2 Réactions post-décharges

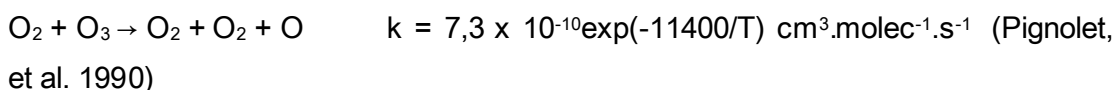
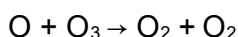
Les durées effectives des décharges étant courtes (de l'ordre de la dizaine de nanosecondes), la majorité des espèces chargées ou non sont créées après la décharge dans les premiers instants qui suivent le streamer. Les réactions radicaux-neutres ont lieu quelques microsecondes après la décharge. On a majoritairement des réactions de recombinaison à trois corps pour l'oxygène et l'azote atomique (Stefanovic, et al. 2001) :



Un autre processus de consommation de l'oxygène atomique dans une décharge dans l'air est la réaction de formation d'ozone par la réaction :



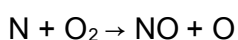
Dans l'air sec, du fait des constantes cinétiques, l'oxygène atomique est majoritairement éliminé par le processus de création d'ozone. L'ozone est lui-même détruit par collision électronique (énergie seuil 1,24 eV) ou bien par réaction avec l'oxygène atomique ou l'oxygène moléculaire.



Les réactions de l'ozone avec l'oxygène atomique ou l'oxygène moléculaire pour créer deux molécules d'oxygène sont fortement dépendantes de la température. La constante de réaction augmente à partir d'une certaine température entraînant la destruction de l'ozone. De plus, la constante de réaction de création de formation d'ozone diminue avec la température. L'ozone n'est pas, dans la plupart des cas, réactif avec les COV, sauf exception comme par exemple le naphthalène (Mfopara 2009), mais sa production peut s'avérer utile, par exemple pour l'activation d'un catalyseur en zone de post décharge. Une grande partie de l'énergie de la décharge ayant été dépensée dans la création d'ozone, sa destruction par processus thermique reviendrait à une dépense inutile d'énergie. Une limitation de la température du gaz est donc préférable.

### 2.2.2.1 Oxydes d'azote

Les oxydes d'azote sont formés lors d'une décharge dans l'air par réaction de l'azote atomique puis successivement des différents oxydes d'azote. Le NO peut être formé par réaction de l'azote atomique avec l'oxygène moléculaire ( $^1\Delta_g$  ou fondamental) :



-  $\text{O}_2$  Fondamental :  $k = 4,47 \times 10^{-12} (T/298) \exp(-27,19/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
(Baulch, et al. 1994)

-  $O_2(^1\Delta_g)$  :  $k = 9,0 \times 10^{-17}$  à 298 K (DeMore, et al. 1997)

réaction à 3 corps

$O + N + M \rightarrow NO + M$   $k = 5,46 \times 10^{-33} \pm 4,96 \times 10^{-34} \exp(-1,29/RT) \text{ cm}^6 \cdot \text{molec}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$   
(Campbell et Gray 1973)

réaction de l'azote atomique avec l'ozone :

$N + O_3 \rightarrow NO + O_2$   $k = 2 \times 10^{-11} \exp(-1070/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Peyrous 1990)

Le NO formé peut alors réagir également avec l'ozone pour former du  $NO_2$  par la réaction :

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$   $k = 3,6 \times 10^{-12} \exp(-1560/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Peyrous 1990)

Le  $NO_2$  ainsi formé peut lui-même réagir avec l'oxygène atomique pour reformer une molécule de NO ou bien avec l'ozone pour former une molécule de  $NO_3$ .

$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$   $k = 6,51 \times 10^{-12} \exp(120/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Atkinson, Baulch, et al. 1997)

$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$   $k = 1,2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Peyrous 1990)

Le  $NO_3$  n'est pas détecté dans les effluents en sortie de décharge et agit plutôt comme intermédiaire dans la création de  $N_2O_5$  (pentoxyde de diazote) :

$NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$   $k = 5,3 \times 10^{-20} T^{-4,1} \text{ cm}^6 \cdot \text{molec}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (Peyrous 1990)

Un autre composé azoté détecté couramment en sortie de décharge est le protoxyde d'azote ( $N_2O$ ). Sa création résulte de processus d'oxydation de  $N_2$ .

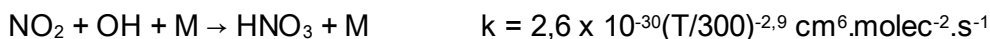
$N_2 + O_2 \rightarrow N_2O + O$

$O(^1D) + N_2 + M \rightarrow N_2O + M$   $9,02 \times 10^{-37} \text{ cm}^6 \cdot \text{molec}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (Atkinson, Baulch, et al. 1997)

La grande majorité de l'énergie dépensée pour la création des oxydes d'azote est de l'énergie perdue puisque ces composés n'ont pas d'influence positive sur la

conversion de COV ni sur la réactivité chimique d'un catalyseur placé éventuellement en sortie de réacteur. De plus certains produits comme le protoxyde d'azote (gaz à effet de serre), le NO et le NO<sub>2</sub> sont indésirables.

L'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) est également détecté en sortie de décharge. Il provient de l'oxydation du NO<sub>2</sub> par le radical hydroxyle. Les radicaux OH sont créés par dissociation de l'eau contenue dans le gaz ou bien adsorbée sur les parois du réacteur. La réaction de création du HNO<sub>3</sub> est une réaction à trois corps.



(Atkinson, et al. 1997)

## 2.3 Amélioration de l'efficacité énergétique de décomposition de COV par plasma froid

*Un grand nombre d'études portant sur la dépollution d'effluents gazeux chargés en COV par décharges électriques ont été menées par le passé. En très grande majorité, ces études ont été réalisées dans des réacteurs ayant un volume assez réduit et donc mettant en œuvre des débits de gaz relativement faibles (jusqu'à plusieurs dizaines de L/min). Les améliorations du procédé peuvent se porter sur plusieurs éléments. Le but final est d'obtenir la meilleure valeur de destruction ou de décomposition du composé et ce en utilisant le moins d'énergie possible et sans émettre d'espèces toxiques. Pour atteindre cet objectif, l'optimisation peut se porter sur l'alimentation électrique et son couplage au réacteur, sur le réacteur lui-même (géométrie, électrodes) afin de maximiser l'injection de l'énergie électrique dans la décharge et de favoriser les réactions d'oxydation, et sur le procédé global (association de plusieurs techniques de dépollution, catalyse, photocatalyse).*

### 2.3.1 Impulsions haute tension

#### 2.3.1.1 Utilisation d'impulsions de tensions courtes (centaine de nanosecondes)

L'utilisation d'impulsions de tension extrêmement courtes est une solution connue dans le cas des décharges couronnes afin de prévenir le passage à l'arc (Mok, Lee et Hyun 2001) (Smulders, Heesch et Paasen 1998). Ces impulsions présentent également l'intérêt de modifier l'efficacité du procédé de destruction de COV.

L'efficacité supérieure obtenue en appliquant des tensions pulsées par rapport à une excitation continue ou bien sinusoïdale a été démontrée très tôt (Salge et Braumann 1979) (Masuda, M.Sato et Seki 1986), mais le coût d'investissement et les difficultés inhérentes à la construction de générateurs de tension impulsions ont longtemps limité l'utilisation de cette technologie. L'étude des paramètres de ces impulsions de tension (amplitude, fréquence, durée, temps de montée) sur l'efficacité de destruction a été effectuée par plusieurs équipes. Les paramètres de l'excitation électrique influenceraient le taux de création d'espèces actives par le streamer et donc son efficacité à décomposer les COV. Ainsi, Okazaki et al. ont étudié l'effet de l'utilisation d'impulsions de tension sur la production d'ozone dans l'oxygène pur par rapport à une excitation sinusoïdale (Okazaki et Nozaki 2002). Selon les auteurs, le rendement de production d'ozone passe alors de 50 g/kWh dans le cas d'une alimentation sinusoïdale à plus de 250 g/kWh dans le cas d'utilisation d'impulsions de tension. L'utilisation de fronts de tension très raides permettrait la génération d'électrons plus énergétiques et donc d'augmenter l'efficacité de production d'espèces actives. Les impulsions courtes permettraient également de limiter les pertes joules dans l'échauffement du filament de plasma.

#### ***2.3.1.2 Influence de l'amplitude des impulsions de tension***

L'augmentation de l'amplitude du signal de tension appliqué est le moyen le plus immédiat d'accroître la décomposition des COV. Pour une fréquence donnée, une augmentation de l'amplitude entraîne une destruction plus avancée du COV car elle correspond à l'augmentation de l'énergie déposée par chaque impulsion. Pour s'affranchir de l'interdépendance entre l'amplitude et l'énergie de l'impulsion, on utilise souvent la puissance ou bien la densité d'énergie, ratio de l'énergie déposée par unité de volume. Dans ce cas, une valeur de puissance moyenne identique peut être obtenue pour des amplitudes du signal de tension variables, à condition d'ajuster la fréquence de répétition de ces impulsions. On voit ainsi que l'amplitude des impulsions de tension, pour une même puissance injectée dans la décharge, n'exerce pas d'influence sur l'abattement. Il n'y a pas non plus d'influence de l'amplitude de l'impulsion de tension sur la concentration de sous-produit à densité d'énergie égale. Selon Jarrige (Jarrige 2008) (Jarrige et Vervisch 2006), il pourrait être conclu que la valeur du champ électrique appliqué n'influerait donc pas sur le taux de production des radicaux. L'augmentation de l'amplitude de l'impulsion de tension entraînerait, non pas une augmentation de l'énergie moyenne des électrons,

mais la production d'un plus grand nombre de streamers (dans le cas d'une corona fil cylindre par exemple) et une ramification plus importante du streamer. Nifuku (Nifuku, et al. 1997) observe que la destruction de COV passe par un optimum pour une certaine valeur de tension. Un optimum du rendement de production d'ozone est obtenu par Pietsch et al. (Pietsch et Gibalov 1998) pour une valeur donnée du champ électrique réduit.

A amplitude donnée, une augmentation de la fréquence de répétition entraîne une augmentation de la puissance et donc de la destruction. Nifuku (Nifuku, et al. 1997) observe qu'une certaine fréquence de répétition doit être atteinte pour obtenir une destruction efficace. Une fois cette valeur atteinte, la fréquence ne semble pas avoir d'effet par la suite.

#### ***2.3.1.3 Influence du temps de montée en tension***

Plusieurs résultats contradictoires concernant l'influence du temps de montée des impulsions de tension peuvent être trouvés dans la littérature. Selon Jarrige (Jarrige 2008), le temps de montée n'a pas d'influence sur la destruction du propane. Les temps de montée étudiés dans ces travaux sont compris entre 4 ns et 12 ns. Nifuku (Nifuku, et al. 1997) observe en revanche une forte influence de la valeur des temps de montée sur la destruction de COV. Les temps de montée étudiés sont compris entre 100 et 1 300 ns. La meilleure destruction est obtenue pour des temps de montée de 100 ns.

#### ***2.3.1.4 Influence de la durée des impulsions***

Selon Jarrige, les impulsions très courtes seront plus efficaces pour la destruction du propane. Les faibles durées permettent d'abaisser le coût énergétique par molécule détruite. Selon Winnands (Winnands 2007), celles de courtes durées (30 ns) permettent d'obtenir une meilleure efficacité de production d'oxygène atomique : le coût de production de O est moindre. Ces résultats sont obtenus pour des décharges couronnes pour lesquelles la durée des impulsions constitue un paramètre d'une grande importance. Ainsi, plus la durée de l'impulsion de tension sera courte, plus l'efficacité de production des espèces sera élevée du fait que les espèces réactives sont créées lors de la phase de propagation du streamer (« primary streamer ») qui est de l'ordre de quelques nanosecondes à la dizaine de nanosecondes (dépend de la distance inter-électrode et de l'amplitude des

impulsions de tension). La phase de « secondary streamer » suivant l'interaction du streamer avec le plan cathodique est également fortement impliquée dans le processus de production d'espèces actives (Eichwald, et al. 2008), (Ono et Oda 2007). Pour autant, cette phase est consommatrice d'énergie. Une efficacité élevée serait alors obtenue lorsque la durée de l'impulsion de tension est relativement proche du temps de propagation des streamers. Des rendements de production d'ozone particulièrement élevés (jusqu'à 240 g/kWh) ont été obtenus dans l'oxygène pur en utilisant des impulsions de tension de durée égale à 5 ns dans une décharge couronne (Wang, et al. 2010). Interrompre le signal de tension très rapidement permet de ne dépenser de l'énergie que lors de la phase de propagation du streamer et du début du « secondary streamer », phases pendant lesquelles les espèces actives sont créées. La phase résistive (ou Glow-like), correspondant à la phase de relaxation est ainsi supprimée et par la même occasion, la dissipation inutile d'énergie dans le chauffage du gaz.

#### ***2.3.1.5 Influence de la polarité***

Suivant l'application d'impulsions de tension positives ou négatives, la destruction sera différente. Selon Horvath (Horvath et Kiss 2005), les impulsions de polarité positive sont légèrement plus efficaces que des impulsions bi-directionnelles pour la décomposition de SOx. L'influence de la polarité des impulsions a également été étudiée sur le taux de destruction du NO par Jani et al. (Jani, Takaki et Fujiwara 1999). Les impulsions positives sont plus efficaces comparées aux impulsions négatives et par rapport à l'utilisation d'une alimentation sinusoïdale. Le taux de destruction obtenu avec des impulsions semble de plus non dépendant de la concentration initiale de NO, contrairement à l'excitation sinusoïdale pour laquelle la destruction chute rapidement à mesure que la concentration initiale augmente.

### **2.3.2 Paramètres physiques du flux de gaz**

#### ***2.3.2.1 Température***

La température du gaz joue un rôle extrêmement important et peut amener une réduction drastique du coût de destruction des COV. En effet, l'augmentation de la température du gaz entraîne d'une part l'augmentation de la valeur de l'énergie moyenne des électrons ( $E/N$  augmente), ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité de destruction, et d'autre part a un impact sur les vitesses de réaction.



L'augmentation de la température permet donc une baisse de la valeur de l'énergie caractéristique d'une molécule comme cela a été montré expérimentalement par Blin-Simiand et al. pour le toluène ou encore pour le formaldéhyde (Blin-Simiand, Jorand et Belhadj-Miled, et al. 2007) (Blin-Simiand, Pasquiers, et al. 2010). La décroissance de l'énergie nécessaire à la conversion du COV est particulièrement importante pour des températures supérieures à 100 °C. La modification des vitesses de réaction, en particulier de l'oxygène, semble jouer un rôle prépondérant dans l'amélioration de la conversion avec la température. Bien que l'augmentation de la température du gaz soit bénéfique en favorisant l'efficacité énergétique de la conversion, le chauffage du flux de gaz possède un coût énergétique non négligeable. Une étude menée sur la conversion du propane par Aubry (Aubry et Cormier 2009) indique qu'un chauffage additionnel du gaz permet toutefois d'obtenir une meilleure efficacité énergétique du procédé. Ce travail indique également une modification des sous-produits de traitement, qui pourrait être bénéfique en vue d'améliorer notamment la sélectivité en CO<sub>x</sub>. Toutefois, la température ne conduit pas toujours à une augmentation de la destruction. Certains sous-produits créés à température élevée peuvent jouer un rôle antagoniste à l'oxydation du COV. De plus, une température élevée entraîne la formation d'oxydes d'azote.

#### ***2.3.2.2 Temps de résidence***

Une augmentation du temps de résidence entraîne une augmentation de la conversion de COV tels que le benzène ou l'acétone (Wang, et al. 2009) mais diminue l'efficacité énergétique du traitement. Dans une étude sur le traitement du benzène (Ye, et al. 2008), les auteurs concluent également à une augmentation du taux de conversion avec le temps de résidence dans le réacteur ; l'efficacité énergétique dans leur cas passe par un maximum indiquant une valeur optimale du temps de résidence du point de vue de l'efficacité. Dans le cas de l'oxydation du NO, des résultats plus discordants sont rapportés. Ainsi, Namihira et al. (Namihira, et al. 2001) ont observé dans leurs travaux que pour une même densité d'énergie déposée dans le gaz, le temps de résidence n'influait pas de manière notable le taux de conversion du NO. En revanche, une augmentation du temps de résidence afin de pouvoir obtenir un taux de conversion du NO suffisant est préconisée par Tas et al. (Tas, Hardeveld et Veldhuizen 1997).

### 2.3.2.3 Composition du gaz porteur

La teneur en oxygène modifie la destruction des COV mais les résultats peuvent être contradictoires entre les différents articles. Une étude menée par Mok et al. (Mok, et al. 2008) sur la décomposition du TCE par plasma froid indique que l'augmentation de la proportion d'oxygène entraîne une diminution de la destruction du COV. Une explication pourrait venir de la consommation d'espèces actives comme l'azote excité par les molécules d'oxygène ou les radicaux oxygène. Selon Lee (Lee et Chang 2001) qui a étudié la destruction de l'acétaldéhyde, l'augmentation progressive de la proportion d'O<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> permet dans un premier temps d'accroître légèrement la destruction puis entraîne une baisse du taux de destruction (taux d'O<sub>2</sub> supérieur à 5%). L'élimination du polluant de la phase gazeuse ne doit pas constituer l'unique critère comme par exemple cela a été montré par Mfopara et al. lors du traitement du méthane (Mfopara 2009). Ainsi, par rapport à un traitement DBD de méthane dans l'azote pur, l'ajout de 10 % d'oxygène diminue fortement le taux de conversion du polluant ; toutefois, le produit stable majoritaire qui était précédemment du HCN disparaît, au profit d'une sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> plus élevée. Une étude numérique a permis d'étudier la relation entre la présence d'oxygène dans le mélange gazeux et la fonction de distribution des électrons (Kanzari, Yousfi et Hamani 1998). De façon évidente, la constante cinétique de réaction de la dissociation de l'oxygène moléculaire par collision électronique augmente avec le taux d'oxygène et avec la valeur du champ réduit. La concentration en oxygène influence la production d'électrons à cause de son électronégativité qui engendre des réactions d'attachement électronique. L'affinité électronique pour l'oxygène atomique est de 1,465 eV et de 0,43 eV pour l'oxygène moléculaire. L'attachement électronique va être favorisé et la production d'électrons libres va baisser, ce qui résulte en l'augmentation du champ électrique réduit nécessaire au claquage du gaz. Si la valeur du champ électrique reste constante, une augmentation de O<sub>2</sub> entraînera la production d'électrons moins énergétiques et une destruction moindre du polluant. De plus, les énergies des niveaux métastables de O<sub>2</sub> sont trop faibles pour réagir efficacement avec les COV. Dans une étude menée par Kogoma et al. (Kogoma, et al. 2006) sur la destruction du toluène dans une décharge couronne, la teneur en oxygène (dans un mélange N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) ne semble pas influencer le taux de conversion. Par contre, la concentration d'ozone produite augmente avec l'augmentation de la fraction de O<sub>2</sub>. Les auteurs en déduisent que la destruction par collision électronique directe ou la réaction avec l'ozone ne jouent

pas un rôle prépondérant dans la destruction du toluène, plutôt attribué aux réactions impliquant OH.

#### **2.3.2.4 Humidité**

L'humidité a une influence sur la destruction des COV par décharge électrique car la présence de H<sub>2</sub>O entraîne la création de radicaux OH. Les sous-produits de décharge vont être modifiés avec par exemple la formation de HNO<sub>3</sub> en présence de vapeur d'eau. La production d'ozone est aussi altérée par la présence d'eau. Une nette diminution de l'ozone produit est observée lorsque l'humidité augmente. L'humidité va avoir une influence sur la décharge en elle-même puisque la tension de claquage sera augmentée pour une humidité relative inférieure à 40 % puis aura tendance à diminuer pour un taux supérieur (Mazen 1985) (Fouad et Elhazek 1995) et le coefficient d'attachement sera lui aussi augmenté. L'influence de l'humidité sur la destruction du toluène dans une décharge couronne a été étudiée par Van Durme et al. (Durme, et al. 2007) et montre une augmentation de la destruction lorsque l'humidité relative passe de 0 à 26 % HR puis une diminution lorsque l'humidité augmente à 50 % HR. La constante de réaction du toluène avec OH est la plus importante devant celle avec l'oxygène atomique puis l'ozone. Ce résultat peut donc être interprété par une plus forte production de radicaux OH. Toutefois, l'augmentation de l'humidité au-delà d'une certaine valeur entraîne une diminution de la destruction. Une trop forte humidité conduit en effet à une réduction des radicaux hydroxyles produits dans la décharge du fait d'un attachement électronique plus important (Ge, et al. 2011). L'eau étant électronégative, la densité électronique va diminuer ainsi que l'énergie moyenne des électrons à cause des collisions avec les molécules d'eau. La présence d'un optimum d'humidité pour la destruction de COV est confirmée par d'autres études (Lock, Saveliev et Kennedy 2006). Cet optimum est obtenu dans le cas du méthanol et du diméthylsulfure (DMS) pour des taux d'humidité assez élevées (quelques pourcents en volume). L'augmentation de la destruction du composé lorsque l'humidité augmente a été également montrée pour le méthanol (Sato, Kambe et Nishiyama 2005). La décomposition du naphthalène étudiée par Redolfi (Redolfi 2007), est réduite par l'introduction d'une faible valeur d'humidité. Si l'humidité continue d'augmenter, le taux de destruction s'améliore. L'influence de l'ajout de vapeur d'eau a été étudiée par Kogoma (Kogoma, et al. 2006) sur la destruction du toluène. Dans une décharge sèche, la destruction est en effet très faible voire nulle à faible puissance. L'augmentation de la concentration de

H<sub>2</sub>O entre 0 et 2 % (Vol.) permet d'observer une augmentation de la destruction puis une saturation. Plus la concentration de polluant sera élevée, plus la saturation sera atteinte pour un pourcentage d'H<sub>2</sub>O élevé. Les auteurs indiquent qu'un rapport de proportionnalité semble exister entre la concentration de toluène et celle d'eau. Pour qu'il y ait décomposition, il faut environ trente fois plus de molécules d'eau que de molécules de toluène.

### 2.3.3 Réacteur

#### 2.3.3.1 Influence de la géométrie du réacteur

L'étude de la géométrie des électrodes peut s'avérer utile puisqu'il s'agit d'un paramètre sur lequel un éventuel gain d'efficacité peut être obtenu pour un coût relativement faible. Mais, il est difficile de faire un comparatif des résultats obtenus avec différentes géométries de réacteurs à partir des études précédemment menées, tant le nombre de paramètres interdépendants est important (e.g. volume, distance inter-électrode, géométrie d'électrodes, temps de résidence etc.). Toutefois, un certain nombre de d'éléments peuvent être cités.

Dans le domaine de la production d'ozone, différentes géométries ont été testées en vue d'optimiser les ozoneurs industriels. Takaki et al. (Takaki, et al. 2009) ont étudié la production d'ozone par une décharge à barrière diélectrique en comparant trois types d'électrodes (plane, tranchée, multi-pointe). La géométrie multi-pointe présente l'avantage d'abaisser la tension de claquage (effet pointe). La géométrie pointe permet également d'abaisser la valeur de la capacité de l'intervalle gazeux. Une électrode multi-pointe permettra d'obtenir une plus forte densité d'énergie à une tension relativement faible par rapport aux autres géométries. La concentration d'ozone obtenue en fonction de la densité d'énergie sera plus élevée pour une électrode possédant une arrête (multi-pointe, tranchée) que pour une électrode plane. Un autre avantage de la géométrie multi-pointe semble que le rendement de production de l'ozone ne varie pas en fonction de la production d'ozone. La meilleure efficacité semble donc être obtenue avec un grand nombre de micro-décharges, chacune ne dissipant qu'une énergie assez réduite. La charge transportée par la décharge a été calculée à 0,3 nC dans le cas d'une électrode multi-pointe, 0,5 nC pour les tranchées et 12 nC dans le cas de l'électrode plane ce qui indique bien que

la multi-pointe dépose moins d'énergie par micro-décharge mais que par contre le nombre de décharges est plus élevé.

Dans le domaine de l'oxydation de COV, Redolfi qui a étudié la destruction de 1 000 ppm d'acétylène par plusieurs réacteurs, montre que l'efficacité maximale est obtenue avec une décharge couronne en géométrie fil-cylindre par rapport à une décharge couronne en géométrie multipointe-plan (énergie caractéristique de 250 J/L pour la multipointe et de 110 J/L pour le fil-cylindre). La meilleure efficacité du réacteur fil-cylindre viendrait d'une répartition plus dispersée des décharges dans l'espace inter-électrode (alors qu'en multipointe la répartition est fixée par la géométrie) et sur la longueur du réacteur, assurant ainsi un ensemencement homogène du milieu réactionnel en espèces réactives (oxygène atomique). Une comparaison entre une géométrie fil-cylindre et cylindre-cylindre (Fang, et al. 2008) a permis de constater que la production d'ozone dans les deux réacteurs se trouve être à peu près équivalente. L'avantage de la géométrie plane est d'être plus simple à réaliser au niveau de la construction mécanique du réacteur. Les problèmes de centrage qui peuvent survenir en géométrie cylindrique sont ainsi évités. De plus dans le cas de conduites de gaz rectangulaires, c'est cette géométrie qui optimise le volume de décharge en minimisant les volumes morts.

### ***2.3.3.2 Influence du diélectrique***

Le diélectrique influence le développement de la décharge. Pour un même matériau, la décharge sera donc plus énergétique si l'épaisseur du diélectrique est faible. Pour une même épaisseur, un matériau avec une constante diélectrique élevée permettra d'augmenter l'énergie de la décharge. Ce simple raisonnement portant sur l'énergie stockée dans le condensateur que constitue le réacteur doit être complété par des observations expérimentales plus fines. Il apparaît qu'une augmentation de l'épaisseur du diélectrique va favoriser une répartition homogène de décharges filamenteuses d'énergie unitaire limitée (à même énergie totale déposée par cycle, un diélectrique identique plus fin conduisait à observer des filaments moins nombreux, mais plus énergétiques). De plus d'après Steinle et al. (Steinle, et al. 1999), l'intensité du courant et la densité d'atomes d'oxygène produits dépendent linéairement de la capacité spécifique (rapport constante diélectrique/épaisseur) de la barrière diélectrique. Des matériaux tels que le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) qui a une constante diélectrique comprise entre 86 et 173 ou le titanate de strontium ( $\epsilon_r=310$ )

et le titanate de baryum seront donc particulièrement appropriés. Une étude plus détaillée de l'influence d'un dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur le diélectrique peut être trouvée dans la thèse de O. Guaïtella (Guaïtella 2006). L'augmentation de la puissance de la décharge doit être prise en compte si l'on désire voir l'influence du dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur la destruction du polluant (i.e. influence photo-catalytique). Pour cette raison, l'utilisation de la densité d'énergie (J/L) est nécessaire afin de comparer les résultats. L'ajout de  $\text{TiO}_2$  dans une décharge DBD ne semble pas avoir d'influence notable sur la destruction du  $\text{C}_2\text{H}_2$ , ce qui confirme que, malgré l'émission d'UV par le plasma, ce rayonnement est trop faible pour pouvoir activer un photo-catalyseur. De même l'ajout de titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) dans une décharge étudié par Hill et al. (Hill, et al. 2007) n'apporte aucune amélioration de la destruction du propène ou du propane pour une même énergie injectée.

## 2.3.4 Procédé

### 2.3.4.1 Association de procédés

Afin d'améliorer l'efficacité (taux d'élimination du polluant et coût énergétique) des procédés de dépollution par plasma, il est également possible de leur associer un autre procédé de dépollution. L'utilisation du plasma seul présente de nombreux inconvénients en matière d'efficacité énergétique et de formation de sous-produits. L'association d'une autre méthode de dépollution en complément du plasma permet de combiner leur efficacité de destruction ainsi que de limiter les inconvénients de chaque procédé. Le procédé plasma peut globalement être associé à trois autres méthodes (catalyse, adsorption sur filtre, laveur (sec ou humide)). A partir de ces trois méthodes complémentaires, il est possible d'obtenir six associations différentes selon que la méthode complémentaire est appliquée à la suite du réacteur plasma (association en série) ou bien qu'elle est placée dans la décharge même. Certaines associations ont reçu une plus grande attention que d'autres, comme par exemple l'association plasma-catalyse.

- plasma + catalyseur
- Packed bed reactor (catalyseur dans la décharge)

- plasma + filtre charbon actif
- plasma + zéolite (filtre dans la décharge)
- plasma + laveur humide
- décharge humide (laveur dans la décharge)

Le plus souvent, la décharge est associée à un filtre au charbon actif comme c'est le cas dans l'article d'Urashima et al. (Urashima, Chang et Ito 1999). L'avantage de ce type d'association est de pouvoir profiter de la capacité de destruction du plasma dans sa gamme d'utilisation la plus avantageuse c'est-à-dire en ne détruisant par exemple qu'une partie des molécules et en ne cherchant pas forcément à les détruire complètement, ce qui coûte très cher en énergie. Le filtre à charbon quant à lui bénéficie d'un allongement de sa durée de vie du fait qu'il saturera moins vite. De plus, la souplesse du système est augmentée en matière de concentration initiale acceptable. Une masse de 26 g de toluène est détruite par 1 kWh sous une tension de 2,8 kV. L'association permet de passer d'un taux de 90 % de destruction pour le plasma seul à un taux de destruction de 98 %. Du TCE peut être détruit à 90 % par l'association plasma-charbon actif contre 40 % pour le système plasma seul. Le rendement énergétique pour le TCE est de 13 g/kWh. Le filtre peut aussi être inséré dans la décharge même (Inoue, et al. 2009). Une feuille de zéolite est placée dans l'espace inter-électrode d'une décharge DBD. La zéolite permet d'adsorber temporairement le COV avant qu'il soit traité par la décharge. Le temps de résidence de la molécule est ainsi fortement augmenté sans pour autant que le débit de gaz soit abaissé. Le risque d'échauffement de la zéolite et donc de son inflammation peut être un inconvénient de cette méthode.

Un autre moyen d'améliorer l'efficacité énergétique globale du système et de diminuer les rejets gazeux de sous-produits est de placer un laveur (scrubber), sec ou humide, en série avec le réacteur. Le laveur va lui même avoir un effet dépolluant sur la molécule à traiter et peut également servir à diminuer les acides en sortie dans le cas de l'utilisation d'une solution basique. Dans le cas d'un laveur humide, plus le débit d'eau du laveur est élevé, meilleure sera l'efficacité. Le problème du laveur vient du fait que les polluants ne sont pas détruits mais uniquement captés par le liquide. Le flux de gaz ressort donc épuré mais le liquide utilisé dans la tour de lavage est quant à lui pollué. Les associations peuvent être encore plus complexes

avec par exemple une association plasma + laveur humide + filtre à charbon. Un laveur sec peut aussi être utilisé afin de collecter les sous-produits tels que les acides.

#### ***2.3.4.2 Association plasma-catalyse***

Le couplage d'un catalyseur au procédé plasma peut être une bonne solution afin de réduire les inconvénients des décharges électriques que sont la relativement faible efficacité énergétique et la formation de sous-produits. Afin d'augmenter l'efficacité de traitement, la majorité des systèmes associent réacteur plasma et catalyse. Cela permet à la fois d'augmenter la conversion du polluant cible et de diminuer les rejets de produits secondaires nocifs créés dans la décharge. Lorsque le temps de résidence est inférieur à la seconde, un grand nombre d'espèces actives sont présentes dans la zone de post-décharge. Ces espèces excitées sont capables d'activer un catalyseur placé après le réacteur.

Habituellement, un catalyseur est seulement actif à partir d'une certaine température (température d'activation ou light-off temperature). Le plasma aura pour effet de pouvoir abaisser cette température d'activation en augmentant le pouvoir d'oxydation du catalyseur et ce, même à température réduite. Deux configurations peuvent être utilisées : le catalyseur peut être placé directement dans le plasma (in plasma catalysis) ou bien en aval de la décharge (post plasma catalysis). Pour les deux configurations, plusieurs moyens d'insérer le catalyseur sont possibles : sous forme de dépôt sur les parois du réacteur ou des électrodes, sous forme de bille (packed-bed) ou bien sous forme d'une couche de matériau catalyseur.

#### **2.3.5 Conclusion**

L'étude de la littérature permet de se rendre compte que la recherche d'une meilleure efficacité préoccupe depuis longtemps la communauté scientifique travaillant sur le sujet. Un grand nombre de paramètres ont fait l'objet d'études. Parmi ces paramètres, on peut différencier les paramètres de conception du système, comme par exemple le réacteur ou bien l'alimentation électrique, des paramètres caractérisant le flux gazeux à traiter. Dans le cas d'une utilisation en milieu industriel comme système de traitement d'air, les paramètres du flux gazeux à traiter comme la température, le degré d'humidité ou le pourcentage d'oxygène, ne sont pas aisément maîtrisables et toute modification entraînerait des coûts



supplémentaires importants. Malgré le fait que ces paramètres présentent une influence évidente sur l'efficacité énergétique du procédé, ils ne seront pas considérés dans cette étude. Les paramètres de conception du réacteur, de l'alimentation électrique ainsi que certains paramètres d'utilisation comme la fréquence ou le temps de résidence du gaz dans le réacteur, sont susceptibles de modifier les performances du procédé. Les différentes méthodes d'amélioration de la performance et de l'efficacité énergétique peuvent être classées en deux grandes catégories suivant qu'elles concernent des paramètres fixes du système ou bien les paramètres d'utilisation. Les paramètres fixes sont ceux déterminés au niveau de la phase de conception du système comme par exemple les spécifications du réacteur que sont la distance inter-électrode, la géométrie du réacteur et celle des électrodes. Les spécifications du signal d'alimentation électrique et notamment la forme d'onde de tension sont également des paramètres qui doivent être prédéterminés au moment de la conception du système. Les paramètres d'utilisation sont des paramètres pouvant être modifiés lors du fonctionnement du système, comme par exemple la fréquence du signal d'alimentation ou bien encore le débit de gaz (temps de résidence). Un gain énergétique éventuel pouvant être apporté par une modification de ces paramètres serait extrêmement avantageux étant donné que seul le coût d'investissement du système sera modifié. Dans certains cas, comme pour l'effet du signal d'alimentation électrique, les résultats de la littérature peuvent être contradictoires si bien qu'il est difficile de statuer quant à une plus grande efficacité de l'utilisation d'impulsions de tension par rapport à un signal sinusoïdal classique. Etant donné le surcoût d'investissement inhérent à une alimentation impulsionnelle (principalement issu du coût des interrupteurs statiques rapides), même dans le cas d'une efficacité énergétique accrue, l'amélioration doit être quantifiée afin de pouvoir prendre une décision englobant à la fois le coût de fonctionnement du système et le coût d'investissement.



## Chapitre 3

# Etude expérimentale sur la recherche d'une amélioration de l'efficacité énergétique du procédé

### 3.1 Montage Expérimental

*La recherche d'une amélioration de l'efficacité énergétique du procédé de traitement de gaz par plasma froid repose sur une étude expérimentale (1) de la production d'espèces réactives dans la décharge et (2) de la destruction de COV par décharges électriques. Le montage expérimental requiert une attention particulière, notamment au niveau de l'injection de l'effluent gazeux, du réacteur d'étude et des outils de diagnostic mis en œuvre. Ce chapitre décrit les configurations de réacteur utilisées lors de ce travail, les dispositifs de mesure chimique utilisés et enfin les différentes sources d'excitation électrique.*

#### 3.1.1 Réacteur d'étude

Le type de décharge choisi pour cette étude est une décharge à barrière diélectrique, dispositif robuste permettant d'éviter la transition à l'arc et donc adapté à une application industrielle. Le but étant d'étudier l'efficacité énergétique de production d'espèces réactives par la décharge en fonction du type de signal de tension appliqué, le réacteur devait pouvoir supporter l'excitation électrique sur une

gamme de tensions et de fréquences la plus large possible sans risquer de détérioration.

La géométrie retenue par EDF pour cette étude est une géométrie multipointe-multipointe avec la barrière diélectrique placée au centre de l'intervalle gazeux. Ce choix de géométrie a été basé sur une relative simplicité de fabrication de ce type de réacteur (moins de problèmes de centrage des électrodes que pour un réacteur cylindrique par exemple) et surtout sur une forte compacité pour une capacité de traitement compatible avec les besoins de l'industrie en termes de débit de gaz. Les électrodes sont en acier inoxydable avec un nombre de pointes pouvant varier suivant les électrodes utilisées. Un grand avantage de la géométrie utilisée est de pouvoir changer les électrodes du réacteur rapidement et facilement. Le diélectrique utilisé est une plaque d'un matériau réfractaire (mica + résine époxy) commercialisé par Von Roll et possédant une rigidité diélectrique relativement élevée (20 kV par mm). Son épaisseur est de 1 mm et il présente en outre l'avantage de pouvoir être très aisément découpé aux dimensions voulues. Le corps du réacteur est usiné en Ertalyte® qui est un dérivé de PET caractérisé par une bonne tenue mécanique et un usinage aisé. L'étanchéité est assurée par un joint torique en EPDM autour de la zone de passage du gaz. Le réacteur possède une longueur de 300 mm au total mais la longueur de l'électrode est de 180 mm, réduisant ainsi le volume actif. La Figure 3-1 présente un schéma de principe du réacteur. Comme indiqué précédemment, le diélectrique est placé au milieu de l'espace inter-électrode. L'intervalle gazeux est donc divisé en deux parties ayant des dimensions égales. L'entrée et la sortie du gaz se réalisent également de façon symétrique afin de ne pas influencer sur l'aéraulique du réacteur et ainsi obtenir un débit de gaz équivalent dans les deux demi-intervalles.

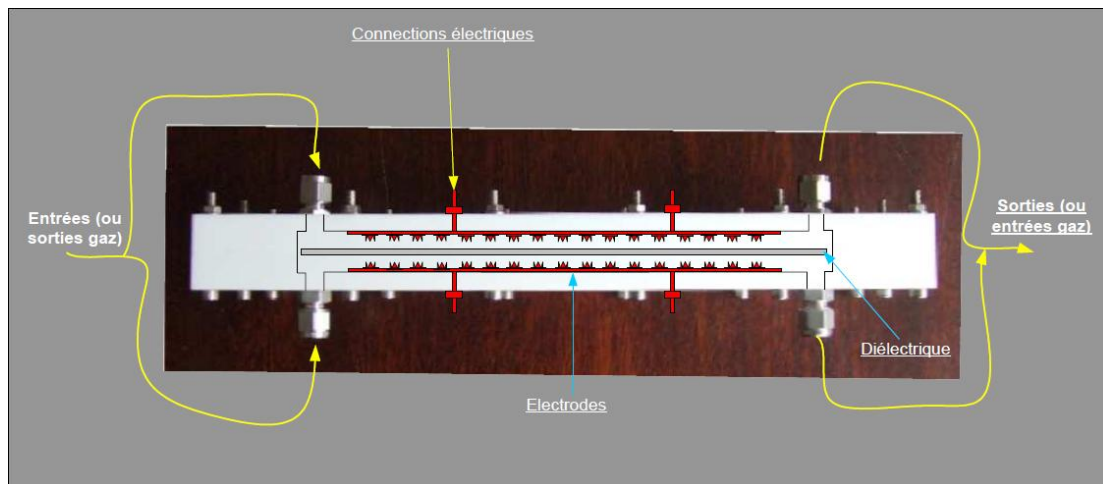


Figure 3-1 : Schéma de principe du réacteur à barrière diélectrique (vue de côté)

Un aspect intéressant de la géométrie coplanaire et de l'utilisation d'électrodes à pointes est de pouvoir influencer très simplement sur la localisation et surtout sur le nombre de décharges dans le réacteur. Lors du fonctionnement avec une électrode plane, la position et le nombre de filaments de décharge ne sont pas contrôlés directement ; ils sont fonction de nombreux paramètres comme le débit de gaz, la fréquence du signal d'alimentation, le type d'excitation électrique ou encore la distance inter-électrode. Ici, les électrodes pouvant être réalisées sur mesure, le nombre de sites de décharge (nombre de pointes) est modifiable et permet par la suite d'étudier l'influence du nombre de décharges sur l'efficacité énergétique du réacteur. Ce que nous nommerons pointe par la suite représente en réalité une couronne portant quatre pointes. Cet ensemble de quatre pointes rapprochées est également appelé « fleur à pointes » sur la Figure 3-2 qui présente un exemple de trois types d'électrodes utilisées au cours de l'étude.

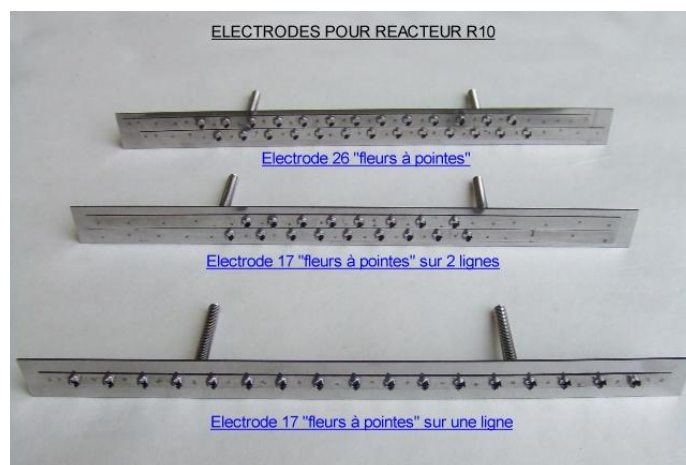


Figure 3-2 : Electrodes utilisées dans le réacteur pointes-pointes.

Les fleurs à pointes sont constituées chacune de quatre pointes identiques, de hauteur égale à 1,7 mm. La distance inter-électrode (séparant l'extrémité des pointes de chaque électrode de part et d'autre du diélectrique) est de 3 mm dont 1 mm constitué par le diélectrique. L'intervalle gazeux étant divisé symétriquement en deux parties, un filament aura une longueur de 1 mm entre la pointe et le diélectrique. Le volume total libre du réacteur est de 17,3 cm<sup>3</sup> avec une section ouverte de 1,02 cm<sup>2</sup>. Les temps de résidence pour les débits utilisés lors de cette étude (1 – 5 L/min) sont typiquement compris entre 200 ms et 1 seconde.

Pour une valeur de tension imposée suffisamment élevée, toutes les pointes sont actives, c'est-à-dire que toutes donnent naissance à une décharge filamentaire. Les décharges obtenues sont stables, ce qui est primordial pour la réalisation de mesures chimiques. Ainsi, en l'absence d'échauffement, la concentration d'ozone mesurée en sortie de réacteur présente, pour une valeur de densité d'énergie donnée, une valeur constante au cours du temps ; ce qui indique une absence de fluctuation de régime de décharge. La Figure 3-3 présente une photographie de la décharge fonctionnant dans l'air sec, obtenue sur un réacteur modifié afin de visualiser la décharge. Le réacteur d'étude possède une capacité de 12 pF à 1kHz ce qui permet son utilisation avec un signal de tension impulsionnel, sans influencer de façon trop importante sur le temps de montée et de descente du signal.

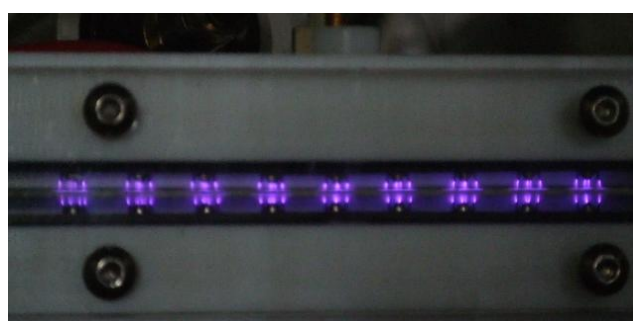


Figure 3-3 : Décharge obtenue dans l'air avec le réacteur pointes-pointes.

### 3.1.2 Dispositif de production d'effluent gazeux

L'effluent gazeux est produit à partir d'une bouteille d'air sec synthétique dont le débit est contrôlé par un régulateur / débitmètre massique (Bronkhorst). La concentration en COV est obtenue par passage d'un flux d'air de faible débit (également ajusté par un régulateur / débitmètre massique (Bronkhorst) dans la gamme d'une dizaine de mL/min) dans un flacon laveur contenant le COV sous forme liquide. La volatilité du COV étant dépendante de la température, le bulleur est inséré dans un vase Dewar rempli de glace fondante, assurant ainsi une température proche de 0 °C. L'utilisation d'un flacon laveur permet un changement aisé du COV à étudier ; la stabilité de la concentration était satisfaisante dans le cadre de notre étude (+/- 5 %). La concentration et le débit total souhaités sont obtenus par ajustement des consignes sur les deux régulateurs / débitmètres massiques. En l'absence de bouteille de mélange étalon pour chaque composé, la calibration est réalisée à partir de la relation entre la tension de vapeur de l'espèce considérée et la température, permettant ainsi la détermination du débit de gaz à injecter dans le bulleur afin d'obtenir une certaine concentration en sortie. Les débits utilisés dans les expériences de laboratoire sont compris entre 0,5 et 5 L/min avec des valeurs de concentration initiale en polluant comprises entre 100 et 500 ppm. Un schéma simplifié du montage utilisé lors de cette étude est donné Figure 3-4.

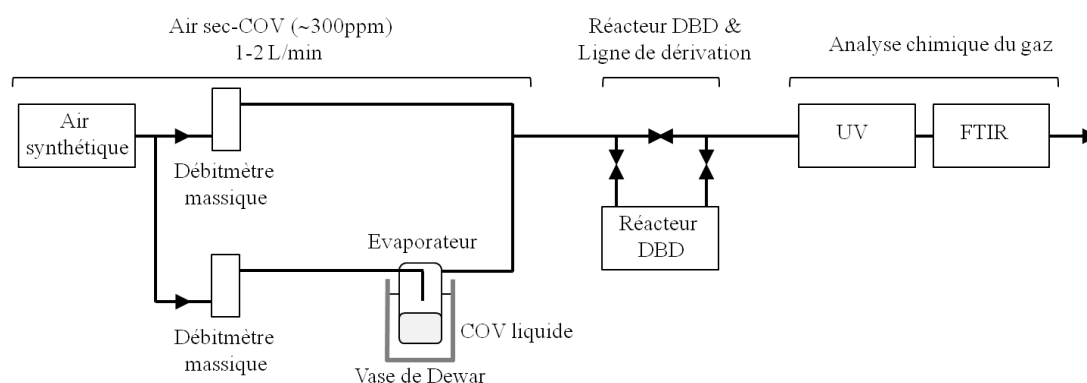


Figure 3-4 : Schéma synoptique du dispositif expérimental

Les composés chimiques étudiés lors de cette étude sont l'éthanol, l'acétone et la méthyléthylcétone (MEK). Ces composés sont représentatifs de deux grandes familles de polluants chimiques rencontrés dans l'industrie, à savoir le groupe des alcools utilisés souvent comme solvants de dilution et de nettoyage et les cétones

également utilisées comme solvants de nettoyage ou de dégraissage. L'éthanol est un composé dont le traitement par plasma froid se révèle être relativement efficace (conversion élevée même à faible densité d'énergie), ce qui permet une étude plus aisée des sous-produits et le développement d'un schéma cinétique. Les cétones sont en revanche des composés beaucoup plus difficiles à traiter par décharges électriques, ce qui permettra de quantifier l'efficacité du procédé dans un cas particulièrement défavorable. La difficulté de traitement de l'acétone et de la méthyléthylcétone provient de leur forte stabilité chimique. Cette stabilité explique également que ces deux molécules se retrouvent souvent comme sous-produits de traitement d'autres molécules.

### 3.1.3 Diagnostics chimiques

Les diagnostics chimiques utilisés au cours de cette étude ont pour but la mesure de l'espèce polluante, l'identification et la quantification de certains sous-produits et la mesure de l'ozone. L'ozone est une espèce particulièrement intéressante car sa mesure peut se faire aisément du fait de la grande stabilité de la molécule d'ozone dans l'air et de la possibilité d'effectuer des mesures en continu par spectroscopie d'absorption.

L'ozone est mesuré par spectroscopie d'absorption UV à 254 nm par un spectrophotomètre d'absorption UV/Vis Perkin Elmer. Le coefficient d'absorption utilisé pour le passage de l'absorbance à la concentration en ppm a été corrigé pour une température ambiante de 20 °C.

La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet l'identification et la quantification (si calibration) de certaines molécules créées dans la décharge, dont l'ozone et les oxydes d'azote. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge permet une analyse qualitative c'est-à-dire l'identification des molécules présentes dans l'échantillon, ou bien une analyse quantitative c'est-à-dire la détermination de la concentration d'un composé à partir des spectres d'absorption obtenus.

### 3.1.4 Mesures électriques

La tension est mesurée à l'aide d'une sonde haute tension Tektronix P6015A (rapport 1 :1000) de bande passante 75 MHz. La longueur du câble de connexion est de 304,8 cm (10 ft). L'amplitude maximale mesurable est de 40 kV (sous réserve de certaines conditions). Le temps de montée pour la bande passante de 75 MHz est inférieur à 4,67 ns ( $T_r = 0,35/BP(\text{MHz})$ ). Le retard est de 14,7 ns pour un câble de 10 ft. Les aberrations peuvent être égales à 25 % de la tension crête-crête pendant les premières 200 ns ; après 200 ns, elles deviennent inférieures à 10 % puis  $\pm 5$  % après 400 ns. Le courant est mesuré par une sonde de courant Tektronix CT-2 (transformateur de courant) de rapport 1 mV/mA. La bande passante est de 200 MHz et le retard de la sonde de courant est de 6,1 ns (données constructeur). Un oscilloscope numérique (Lecroy WaveRunner 62Xi – 600 MHz – 10 Gs/s) est utilisé pour l'acquisition des signaux de courant et de tension. Une description plus détaillée des techniques de détermination de la puissance électrique injectée dans le réacteur sera donnée dans le chapitre suivant.

### 3.1.5 Alimentations électriques

L'étude menée ici concerne principalement la recherche d'une amélioration de l'efficacité énergétique de la décharge (concernant la destruction de COV ou bien la production d'ozone) par modification du signal d'excitation électrique. Une comparaison sera effectuée entre des alimentations haute tension à temps de montée long (alimentation sinusoïdale), intermédiaire (alimentation bidirectionnelle) et court (alimentation électrique haute tension impulsionnelle). Cette dernière, générant un signal de tension caractérisé par un front de montée très raide (kV/ns), permet ainsi l'établissement d'une surtension importante lors du claquage du gaz.

#### 3.1.5.1 Alimentations sinusoïdales

Le signal généré par la première alimentation est un signal sinusoïdal de fréquence 50 Hz dont l'amplitude varie entre 0 et 15 kV (Figure 3-5). Du fait de la faible fréquence, la puissance dissipée dans le réacteur par cette alimentation est modéré



(< 0,5 W). Le taux de montée en tension est faible puisque, pour une tension crête de 10 kV, le taux sera de 2 kV/ms, soit près d'un million de fois plus important que pour l'alimentation impulsionnelle.

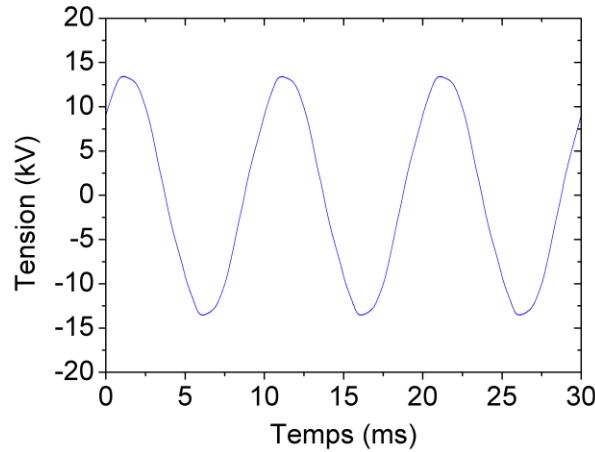


Figure 3-5 : Signal de tension délivré par l'alimentation sinusoïdale 50 Hz

Une autre alimentation générant un signal de forme sinusoïdale sera également utilisée pour certaines expérimentations. La fréquence du signal est variable entre 0 et 20 kHz. La tension en sortie du transformateur haute tension est variable entre 0 et 15 kV. Cette alimentation est basée sur un générateur de marque CIRTEM couplé à un transformateur élévateur.

#### **3.1.5.2 Alimentation bidirectionnelle**

L'alimentation bidirectionnelle est basée sur le principe d'une double résonance afin de créer des impulsions de tension ayant un taux de montée en tension de 1 kV/ $\mu$ s. Le signal possède une alternance positive et une alternance négative. La fréquence du signal est variable entre 100 Hz et 20 kHz. La particularité de cette alimentation est de posséder un front de montée en tension indépendant de la valeur de la fréquence de fonctionnement.

#### **3.1.5.3 Alimentation impulsionnelle**

Afin de quantifier l'action d'un signal électrique pulsé sur le rendement énergétique du procédé de traitement des COV, une alimentation électrique capable de générer des impulsions de tension d'amplitude jusqu'à 30 kV et de supporter un courant pic de 30 A a été réalisée. Les impulsions sont d'une durée minimale de 200 ns et le

taux de montée en tension est d'environ 1 kV/ns. Le principe de l'alimentation consiste à charger un condensateur par une alimentation continue haute tension puis à le décharger au travers du réacteur. L'interrupteur permettant la commutation est l'organe le plus important du montage puisque de ses performances vont dépendre le temps de montée en tension ainsi qu'une grande part du rendement de l'alimentation. Le choix d'utiliser un interrupteur à semi-conducteur s'explique par ses performances supérieures en matière de répétabilité (jitter) et de durée de vie, par rapport à un commutateur à gaz. L'interrupteur utilisé est un module (réalisé à partir de MOSFET de puissance) de marque Behlke (modèle HTS 301) ayant une puissance limite de 20 W sans refroidissement externe et de 30 W avec refroidissement. Dans nos conditions, cette limitation en puissance se traduit par une limitation en fréquence, la valeur maximale étant de 2 kHz. Etant donné les débits de gaz utilisés (maximum 5 L/min), il permet d'atteindre des densités d'énergie équivalentes à celles d'autres alimentations électriques utilisées dans cette étude. Le schéma électrique de l'alimentation est donné en Figure 3-6.

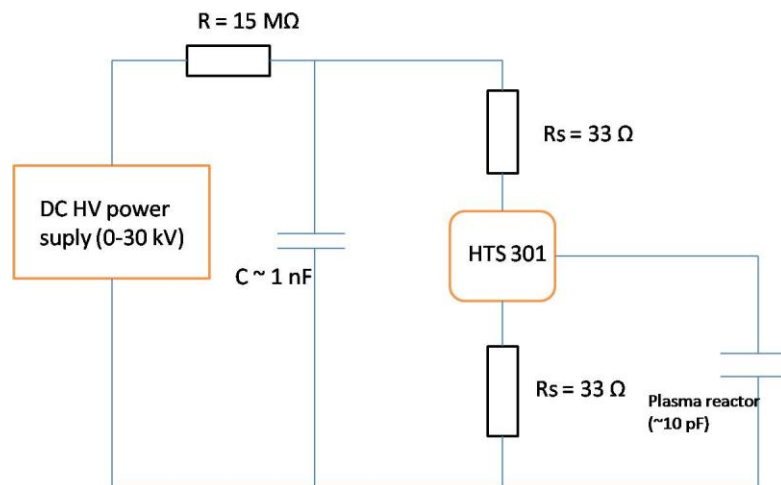


Figure 3-6 : Schéma de principe de l'alimentation impulsionnelle

L'alimentation haute tension continue (Technix) délivre une tension continue de valeur réglable entre 0 et 30 kV ; c'est cette tension qui va déterminer l'amplitude de l'impulsion de tension. La tension continue va permettre la charge d'un condensateur dont la capacité est de 1 nF ; elle se réalise au travers d'une résistance de protection de 15 MΩ servant à limiter le courant lors de la charge en cas de défaut. La valeur du condensateur de charge ne devrait en principe pas avoir d'influence sur

l'efficacité du procédé, contrairement aux décharges couronnes. Chaque borne du switch est protégée par une résistance de  $33\ \Omega$  placée en série qui va permettre de limiter le courant dans l'interrupteur (intensité maximale de 30 A pour le Behlke 301). Un choix de résistance de protection plus élevée permettra de diminuer la valeur du courant en cas de court-circuit mais aura le désavantage d'augmenter significativement le temps de montée des impulsions, celui-ci dépendant de la valeur des résistances ainsi que de la capacité de la charge située en aval. Les masses électriques du montage sont connectées en étoile (avec une longueur de câble minimale) et le point commun est relié au connecteur de terre de l'alimentation continue (terre du secteur).

La commande du transistor nécessite un générateur de signaux carrés qui permettent de déclencher la commutation et donc de régler la fréquence de répétition des impulsions ainsi que leur durée. Les temps de montée et de descente sont eux uniquement fonction des performances du switch ainsi que des caractéristiques du montage (résistance et capacité de la charge).

Le signal de tension en sortie du switch (Figure 3-7) n'est pas parfaitement carré, il présente une surtension (overshoot) lors de la montée et de la descente ainsi que quelques oscillations. La valeur de l'overshoot doit être prise en compte afin de ne pas dépasser la tension limite du transistor (30 kV).

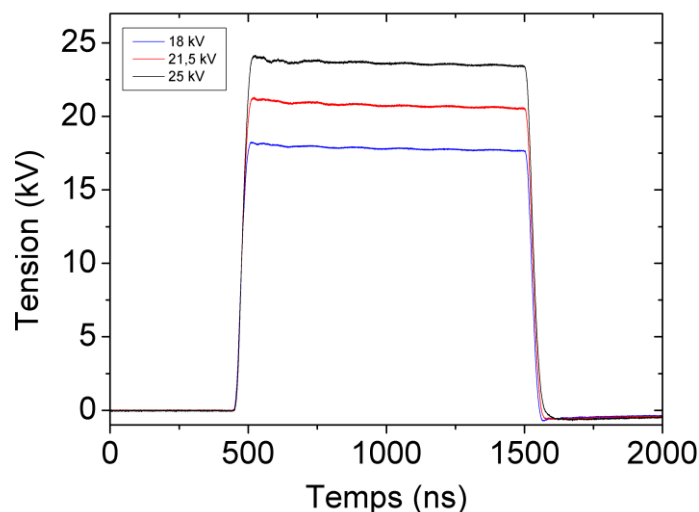


Figure 3-7 : Impulsions de tension délivrées par l'alimentation impulsionnelle

Le temps de montée en tension de l'impulsion est indépendant de la tension de sortie. Il est de 21 ns dans notre configuration de montage ( $R_s = 33 \Omega$  et  $C_{\text{réacteur}} = 12 \text{ pF}$ ). Le temps de descente est également de 21 ns. Du fait de la faible impédance du montage et des connections, le temps de montée obtenu est très proche de la donnée constructeur (20 ns).

L'overshoot de l'impulsion est proportionnel à la tension ; sa valeur est inférieure à environ 5 % de la tension de sortie. On peut noter que lors de la descente de l'impulsion, le signal présente également un overshoot négatif d'une valeur également de 5 % de la tension de sortie. Des oscillations sont également visibles sur le plateau mais leur amplitude est relativement limitée ( $< 3\%$  de l'amplitude totale du signal). La surtension et les oscillations peuvent être supprimées en plaçant un montage RC en sortie du switch, augmentant toutefois les temps de montée et de descente de l'impulsion de tension. Etant donné les valeurs relativement modérées de la surtension et des oscillations, aucun dispositif complémentaire n'a été rajouté dans le montage afin de préserver les performances en termes de taux de montée du signal.

Une attention particulière doit être portée au blindage des câbles ainsi qu'à la protection contre le parasitage induit par la commutation de l'interrupteur. Dans la mesure où le signal de commande contrôle le déclenchement du switch, des perturbations de celui-ci pourraient entraîner le re-déclenchement intempestif du switch, ce qui pourrait être dangereux pour le matériel.

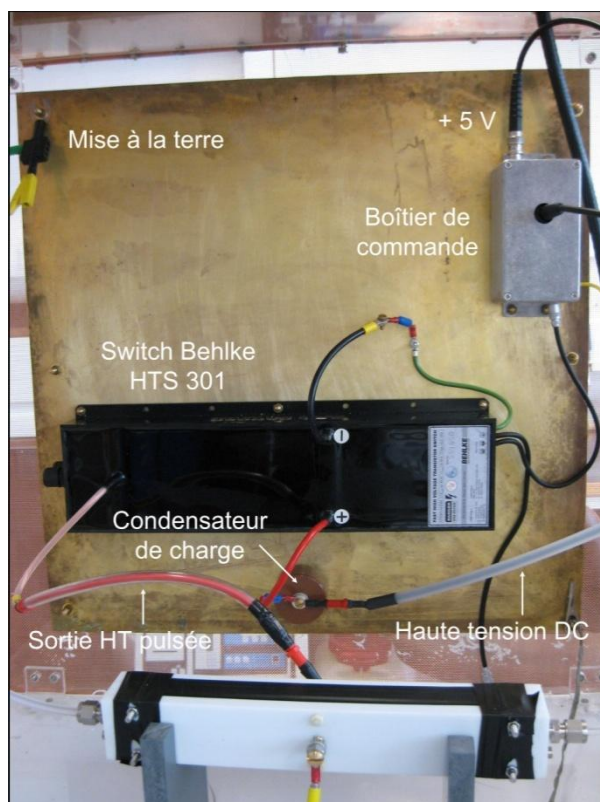


Figure 3-8 : Alimentation impulsionnelle

Les premiers essais de décharge ont été effectués sur un réacteur monopointe-plan (Figure 3-9) dont la capacité est faible ( $0,6 \text{ pF}$ ). Le pic de courant capacitif présent à la fermeture et à l'ouverture du commutateur est, dans ce cas, d'amplitude relativement faible ( $\sim 0,3 \text{ A}$ ).

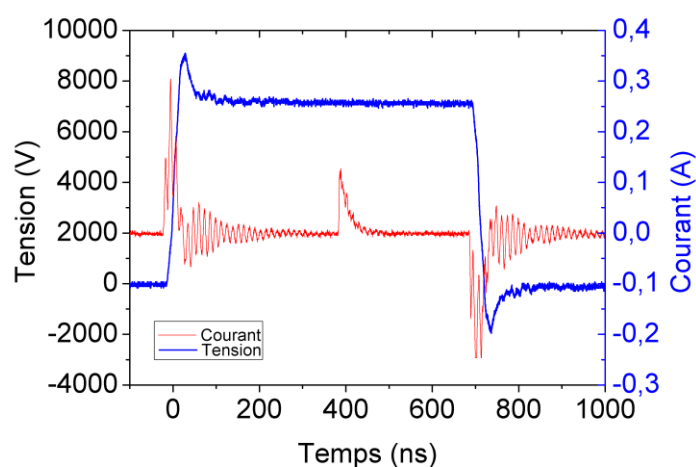


Figure 3-9 : Signaux de tension et de courant délivrés par l'alimentation impulsionnelle sur un réacteur monopointe-plan

Le pic de courant central correspond au courant de décharge (streamer) d'une durée d'environ 40 ns. Le courant capacitif ne contribue pas à la dissipation d'énergie dans la décharge et ne doit pas être pris en compte lors du calcul de la puissance moyenne. Pour des valeurs de tension légèrement supérieures à la tension de claquage du gaz, le streamer se déclenche de manière aléatoire durant le pulse. Ce caractère erratique du déclenchement de la décharge est dû au retard du streamer en fonction de la présence ou non d'électrons germe permettant l'initiation du phénomène d'avalanche électronique. Si la tension augmente, le streamer se déclenche de plus en plus tôt (au moment de la montée en tension). Le pic de courant de décharge se superpose alors à une partie du courant capacitif, d'où la nécessité de soustraire celui-ci afin de calculer la puissance.

Pour une même puissance, l'injection d'énergie peut être différente suivant que l'on applique des impulsions de tension de forte amplitude à fréquence faible ou bien des impulsions d'amplitude (d'énergie) plus faible mais à fréquence de répétition élevée. Si l'énergie des impulsions augmente avec l'amplitude du signal de tension, la fréquence va également influencer la valeur de l'énergie déposée par impulsion (Figure 3-10). A faible fréquence, le courant de décharge est plus intense et la valeur d'énergie déposée par impulsion est donc plus importante que pour des fréquences élevées. A partir d'un taux de répétition de 500 impulsions par seconde (fréquence de 500 Hz), l'énergie déposée par impulsion tend vers une valeur constante (3,4 mJ pour une amplitude de tension fixe de 17 kV comme illustré par la Figure 3-10). La chute de l'amplitude du courant impulsionnel associé au développement du streamer (chute de l'énergie déposée par impulsion) lors d'une augmentation de fréquence à tension constante peut être interprétée par la transition d'un comportement de la décharge de type « branching » à basse fréquence vers un comportement unifilaire stabilisé à plus haute fréquence. Cette transition serait induite par un chauffage de la colonne gazeuse en regard de la pointe (chauffage local par relaxation des états d'excitation rotationnelle et vibrationnelle des molécules) conduisant à une augmentation du champ réduit local. Le phénomène de monofilamentation a été étudié par Dubois (Dubois 2006) lors de l'observation de décharges successives dans l'air. La relation entre degré de filamentation d'un streamer et l'intensité du courant est explicitée lors d'une comparaison de l'allure d'une décharge couronne monopointe-plan dans l'air et dans l'azote réalisée par Abahazem (Abahazem 2009). Les résultats montrent une filamentation plus

importante dans l'azote, corrélée à une augmentation de l'intensité du courant. Cette conclusion est également apportée pour expliquer l'intensité supérieure obtenue lors d'un fonctionnement avec une tension impulsionnelle comparée à une tension continue. L'augmentation du phénomène de « branching » en impulsionnel génère des pics de courant de décharge de plus forte intensité. La diminution de l'énergie par impulsion avec l'augmentation de la fréquence peut également être la conséquence d'un abaissement de la valeur du champ électrique dû à une augmentation de la densité ionique dans la région proche de l'anode. Cette hypothèse est celle avancée par Creyghton pour expliquer la réduction de l'énergie déposée dans une décharge couronne lors d'une augmentation de la fréquence entre 1 Hz et 1 kHz (Creyghton 1994).

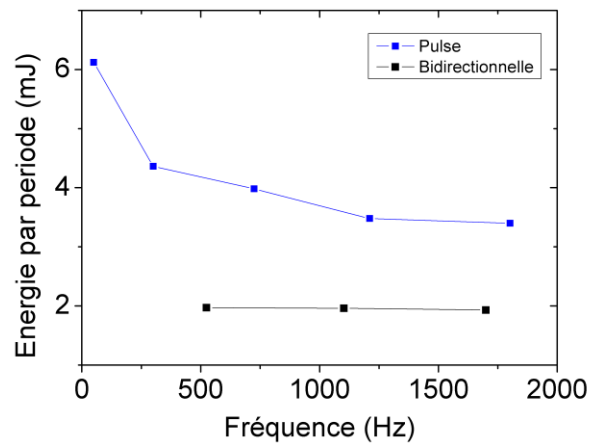


Figure 3-10 : Energie par période en fonction de la fréquence de répétition (Pulse :  $U = 19$  kV, bidirectionnelle :  $U_{max} = 10$  kV)

L'énergie par impulsion sera également légèrement plus importante pour des débits de gaz élevés (Figure 3-11). Le balayage des charges résiduelles permet d'obtenir des impulsions de plus forte énergie. Le champ électrique réduit est plus élevé au moment du claquage du gaz, le coefficient d'ionisation augmente avec la valeur du champ électrique réduit et est donc plus élevé ; la densité électronique est donc également plus importante.

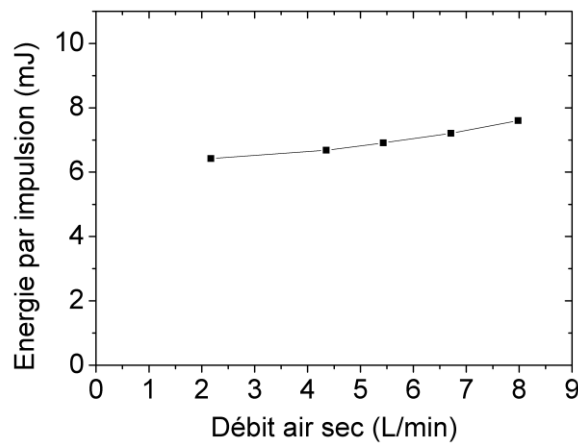


Figure 3-11 : Energie par impulsion en fonction du débit d'air ( $U=15$  kV,  $f=900$  Hz)

L'augmentation de la puissance peut aussi être réalisée en augmentant l'amplitude des impulsions de tension (Figure 3-12). Dans notre cas, la tension se trouve limitée par le réacteur, dans lequel un contournement du diélectrique est possible, à une valeur bien en-deçà des 30 kV du switch.

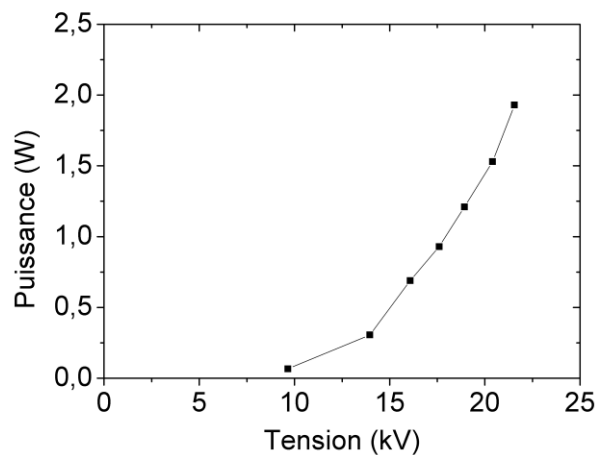


Figure 3-12 : Puissance dissipée dans la décharge en fonction de l'amplitude des impulsions ( $f=176$  Hz)

L'énergie par impulsion (entre 1 mJ et la dizaine de mJ) et le courant maximum de décharge varient globalement linéairement avec la tension appliquée. La puissance délivrée par l'alimentation impulsionnelle peut être modifiée par action sur l'amplitude de la tension ou bien sur la fréquence du signal. Les limitations de la fréquence à 2 kHz et de la tension maximum à 30 kV réduisent la gamme de puissance à des valeurs entre 0 et 10 W. Ces valeurs de puissance permettent



toutefois d'obtenir des valeurs de densité d'énergie comprises entre 0 et 200 J/L ce qui compte tenu de l'objet de notre étude s'avère amplement suffisant. L'objectif est en effet de se restreindre à des valeurs de densité d'énergie inférieures à 150 J/L, pour d'une part, empêcher un échauffement important dans le réacteur et d'autre part de correspondre aux valeurs de densité d'énergie atteignables dans un réacteur à échelle pilote traitant des débits de l'ordre de la centaine de m<sup>3</sup>/h.

### 3.1.6 Visualisation de la décharge impulsionnelle

La visualisation des décharges à l'aide d'une caméra rapide a pour objectif dans un premier temps de détecter si des décharges sont amorcées sur l'ensemble des pointes lors de l'application d'une impulsion de tension, puis dans un second temps de se concentrer sur les deux phases actives de l'impulsion de tension : les fronts de montée et de descente. Etant donné la géométrie particulière du réacteur (diélectrique flottant entre les deux jeux d'électrodes), on peut en effet s'interroger sur l'occurrence ou non d'une décharge de chaque côté du diélectrique.

La caméra rapide utilisée lors de ces essais est une caméra Photron modèle FASTCAM SA1.1 munie d'un capteur CMOS et pouvant prendre jusqu'à 500 000 images par seconde. Toutefois, sa rapidité est liée aux dimensions de l'image. Dans notre cas, la vitesse maximale est de 120 000 images par seconde.

La largeur d'impulsion est fixée à 65  $\mu$ s, ce qui permet de différencier le début et la fin de l'impulsion sans pour autant nécessiter une trop grande fréquence de prise de vue.

En réglant une durée d'exposition légèrement supérieure à la durée de l'impulsion, il est possible d'obtenir l'allure des décharges sur une impulsion complète. Les images montrent que l'ensemble des sites de décharge sont actifs. Un cliché (50 images/s) correspondant à l'intégration d'une trentaine d'événements de décharge (fréquence 1 700 Hz) permet d'observer que le diamètre de la tache lumineuse sur le diélectrique excède grandement celui des filaments (Figure 3-13). Cette composante surfacique permet d'obtenir un plasma couvrant une surface plus importante.

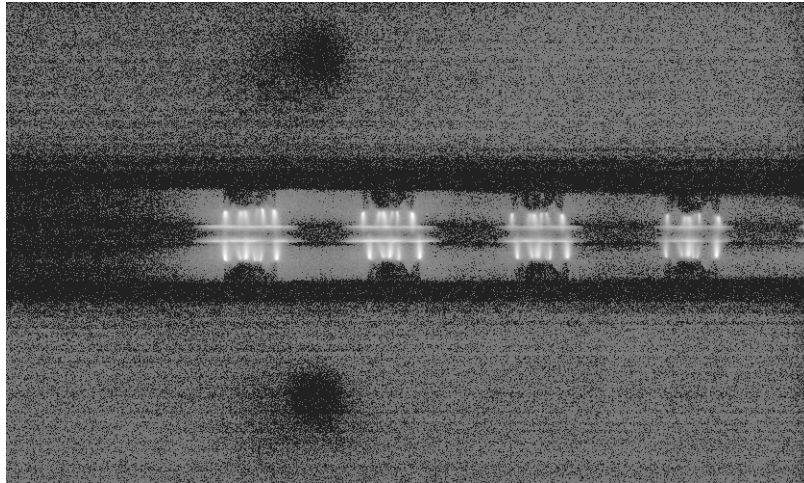


Figure 3-13 : Image de la décharge en configuration pointes-pointes intégrée sur 30 périodes

Lors de l'utilisation d'un signal impulsionnel, le signal de courant présente deux pics de courant comme présenté sur la Figure 3-14. Le premier pic apparaît lors de la montée en tension ou bien quelques instants après la montée en tension, suivant la valeur de la surtension appliquée. La surtension est égale à la différence entre l'amplitude de tension du signal imposé et la valeur de la tension de claquage de la décharge. Plus l'amplitude du signal de tension est importante, plus la décharge se développera tôt. Le développement d'avalanches électroniques et leur transformation en streamer sont favorisés à haute tension et le retard statistique qui peut exister pour des valeurs de tension proches de la tension de claquage, diminue. L'amplitude de ce premier pic de courant est assez importante (dizaines d'ampères) et dépend de l'amplitude du signal de tension. Un second pic de courant, négatif, est également visible lors de la descente en tension. L'amplitude de ce pic est plus faible mais sa durée est proportionnellement bien plus longue ( $\sim 100$  ns) que celle du pic positif. Cette seconde décharge est due au dépôt de charge à la surface du diélectrique occasionné par la première décharge (pic positif de courant). Lors de l'annulation rapide de la tension, ces charges stockées en surface du diélectrique vont alors imposer dans l'intervalle gazeux un champ électrique suffisant au claquage du gaz (Laroussi, et al. 2004) (Martens, Bogaerts et Dijk 2010). La valeur de puissance dissipée dans la décharge lors de la retombée de la tension est de signe négatif et correspond donc à de l'énergie restituée au générateur. Sa valeur est relativement faible comparée à la puissance dissipée lors du pic de courant positif. Toutefois, il faut noter que cette énergie rendue a déjà été dépensée lors de la décharge positive et ne constitue donc pas de l'énergie « gratuite ». Les charges

déposées sur la surface du diélectrique vont établir un potentiel électrostatique, constituant ainsi une réserve d'énergie potentielle.

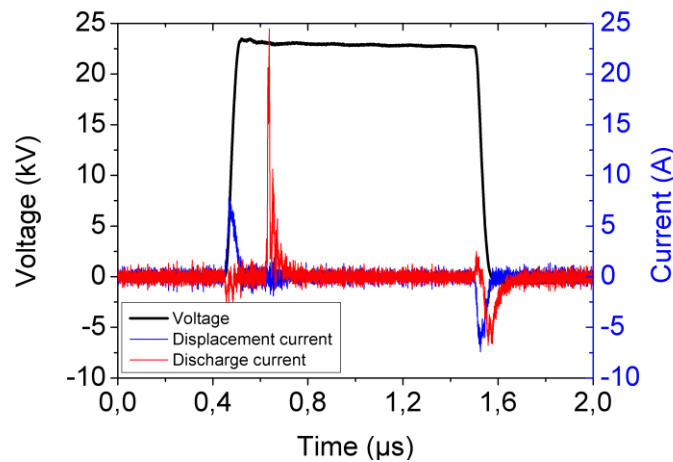


Figure 3-14 : Signaux de tension et de courant pour une impulsion de tension

Une modification de la durée de l'impulsion de tension n'influe pas globalement sur l'établissement de cette seconde décharge, preuve que les charges déposées sur le diélectrique sont stables.

La durée des impulsions est réglée comme étant égale à plusieurs dizaines de microsecondes. En réglant la vitesse à 50 000 images/s, il est possible de différencier le début et la fin du pulse puisque chaque image représente une durée d'exposition de 20  $\mu$ s. La caméra n'étant pas munie d'un intensificateur de lumière, les images prises avec une durée d'exposition très courte sont de mauvaise qualité mais permettent tout de même de distinguer ou non la présence d'une décharge au niveau des pointes.

Ces clichés permettent de constater que les décharges se développent des deux côtés du diélectrique lors du pic de courant de décharge positif apparaissant lors de la montée en tension (Figure 3-15).

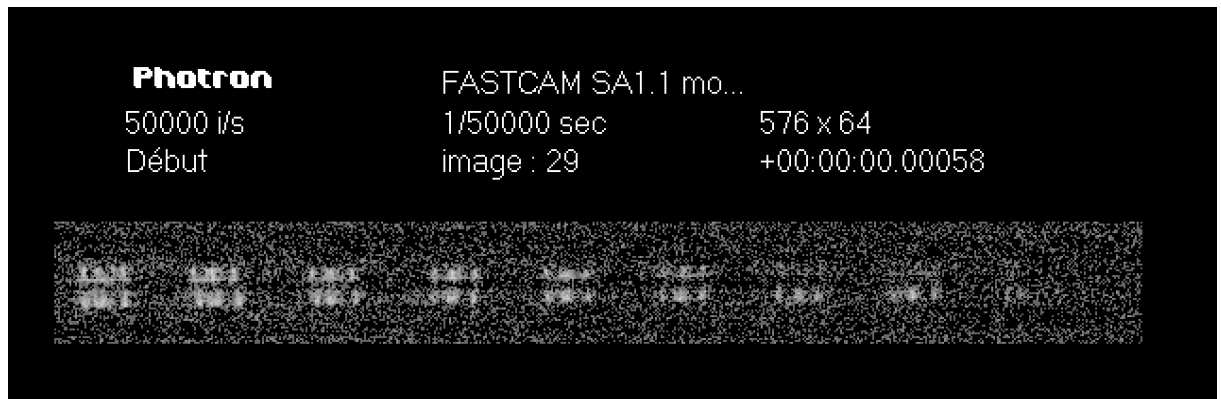


Figure 3-15 : Visualisation de la décharge lors du pic positif de courant (montée en tension)

Lors du second pic de courant (intervenant à la chute de tension imposée) qui est dû aux charges accumulées sur le diélectrique, les décharges se développent également des deux côtés du diélectrique (Figure 3-16).

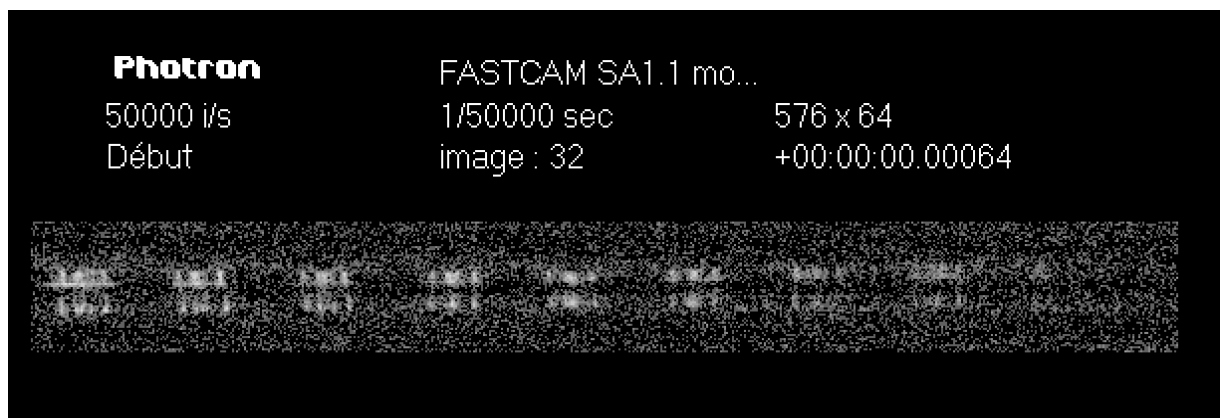


Figure 3-16 : Visualisation de la décharge lors du pic de courant négatif (descente en tension)

Pour une tension relativement basse, on peut observer un claquage dans l'intervalle gazeux compris entre l'électrode haute tension et le diélectrique. Le signal de courant ne laisse alors apparaître qu'un pic positif de faible amplitude. Pour des niveaux de surtension plus élevés, le claquage intervient de part et d'autre du diélectrique (entre électrode haute tension et diélectrique d'une part et entre diélectrique et électrode de masse d'autre part). L'impulsion de courant est alors beaucoup plus intense.

## 3.2 Détermination de la puissance injectée

*Ce travail de recherche s'inscrit dans un objectif d'augmentation de l'efficacité énergétique d'un procédé plasma froid de traitement d'effluents gazeux chargés en COV. Une des voies envisagées est le contrôle de la dynamique d'injection d'énergie via le signal d'alimentation électrique. La détermination de la puissance dissipée dans la décharge est donc un aspect crucial de l'étude. Cette grandeur, associée à un taux d'élimination du COV, permettra l'établissement de l'efficacité énergétique du dispositif de traitement.*

### 3.2.1 Puissance injectée

#### 3.2.1.1 Alimentations électriques bidirectionnelle et sinusoïdale

Le calcul de la puissance dissipée dans la décharge est classiquement réalisé par intégration du produit instantané tension×courant sur la durée d'une période du signal de tension, puis en multipliant cette valeur (correspondant à l'énergie déposée par motif de répétition) par la fréquence du signal.

Les alimentations électriques bidirectionnelle à fréquence variable et sinusoïdale 50 Hz possèdent des fronts de montée en tension moins raides (de l'ordre du kV/ms et du kV/ $\mu$ s respectivement) que l'alimentation électrique impulsionnelle (de l'ordre du kV/ns). Les filaments de décharge sont produits sur une période « longue » qui donne naissance à des pics de courant de relativement faible amplitude mais dont le nombre est élevé. Une précaution à prendre pour ce calcul est d'effectuer les acquisitions avec une fréquence d'échantillonnage suffisamment élevée, notamment en ce qui concerne le signal de courant, afin de ne pas perdre d'informations sur les multiples pics de courant. La durée de chaque pic est de l'ordre de la vingtaine de nanosecondes et leur fréquence d'apparition est élevée (10-20 kHz). Une bande passante trop faible de la sonde de courant ou bien un échantillonnage trop faible de l'oscilloscope va faire « manquer » l'acquisition de certains pics de courant et donc introduire une erreur sur la détermination de la puissance par cette méthode. Par conséquent, la méthode du produit instantané peut être utilisée si la durée du motif de répétition du signal de tension est suffisamment faible, comme c'est le cas pour l'alimentation électrique bidirectionnelle ( $\sim 6 \mu$ s). En revanche, dans le cas de l'utilisation d'une alimentation sinusoïdale à fréquence 50 Hz, cette méthode devient

incertaine. Un moyen de se prémunir de l'erreur éventuelle engendrée par un sous-échantillonnage est d'utiliser la méthode de mesure de puissance par figure de Lissajous.

Avec un signal alternatif, la méthode de Lissajous permet de déterminer la puissance moyenne dissipée dans la décharge. La puissance est déterminée en calculant la valeur de l'aire contenue dans la figure qui correspond à l'énergie par période, puis en la multipliant par la fréquence du signal.

Les figures de Lissajous permettent, outre la détermination de la puissance injectée, d'obtenir diverses informations sur la décharge, comme les différentes capacités (capacité totale, capacité du diélectrique et capacité de l'espace gazeux inter-électrode) ou certaines tensions caractéristiques (tension de claquage positive et négative, tension maximale). Manley a utilisé les figures de Lissajous pour le calcul de puissance dans les ozoneurs et en a déduit une expression analytique de la puissance. Ce calcul nécessite la détermination préalable des différentes capacités. La capacité du gaz  $C_g$  est calculée à partir de la capacité du diélectrique  $C_d$  et de la capacité totale du réacteur  $C_t$ , qui sont obtenues directement grâce aux pentes du parallélogramme (Figure 3-17).

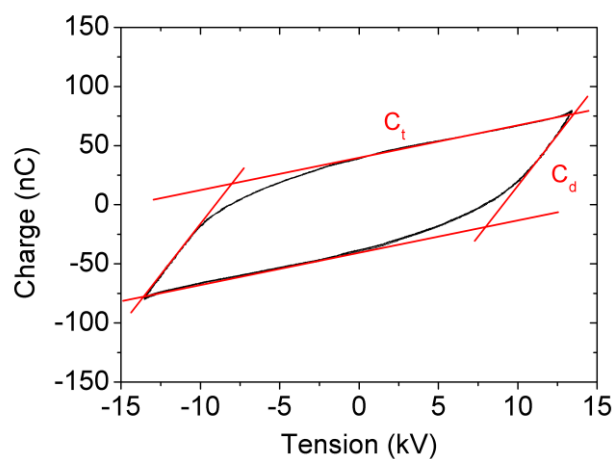


Figure 3-17 : Figure de Lissajous - réacteur pointes-pointes- alimentation sinusoïdale 50 Hz – 0,4 W

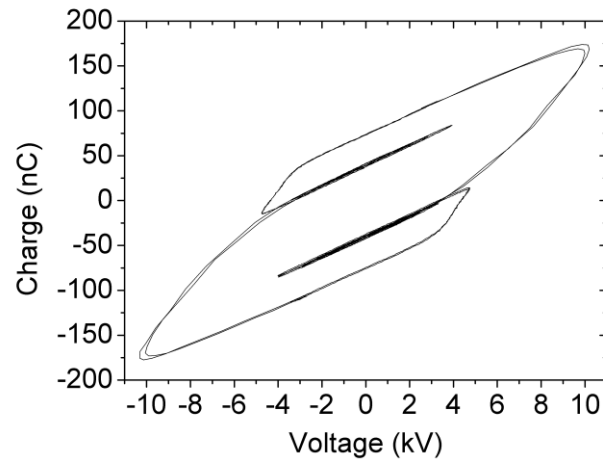


Figure 3-18 : Figure de Lissajous - réacteur pointes-pointes- alimentation bidirectionnelle 1500 Hz - 4 W

Les côtés du parallélogramme permettant le calcul de  $C_d$  correspondent au fonctionnement du réacteur avec décharge. Les côtés permettant le calcul de  $C_t$  sont les phases sans décharge. En l'absence de décharges, la capacité totale  $C_t$  correspond à la capacité de l'air dans l'espace inter-électrode en série avec la capacité du diélectrique  $C_d$ . Lorsqu'il y a une décharge, la capacité de l'air se trouve partiellement court-circuitée par une impédance largement résistive correspondant aux filaments de décharge. La capacité mesurée correspond donc uniquement à la capacité de la barrière diélectrique. Le fait que  $C_d$  corresponde à la pente des phases de décharge constitue en réalité une hypothèse importante du calcul développé par Manley. Cela implique que le plasma entre les électrodes possède une conductivité électrique parfaite et que la chute de tension ait uniquement lieu dans le diélectrique et non dans l'intervalle gazeux. Enfin le plasma est supposé recouvrir la surface entière des électrodes, ce qui, dans le cas d'une décharge cylindre-cylindre à faible gap, peut constituer une bonne hypothèse au vu de la densité élevée de filaments, mais sujette à caution dans notre cas où le nombre de filaments est relativement faible car imposé par les pointes de l'électrode. De même, dans le cas des décharges de surface, la trop grande différence entre la surface de plasma et la surface de l'électrode rend le calcul de Manley inadapté. Une étude détaillée (Kim, Jeong et Kwon 2006) de la méthode de Manley a montré qu'il existait une différence entre la valeur de la capacité du diélectrique calculée de manière théorique et la valeur obtenue par la figure de Lissajous. Cette différence correspond à la nécessité d'introduire une capacité supplémentaire dans le modèle correspondant à la capacité de la couche limite présente entre le plasma et les électrodes. De manière plus pratique, la méthode de Manley requiert la



détermination des pentes du parallélogramme de la figure de Lissajous, ce qui peut introduire de fortes incertitudes dans le calcul. Une détermination directe de l'aire intérieure afin de déterminer la puissance est donc une manière de calcul plus sûre : c'est cette méthode qui sera employée par la suite.

La détermination de l'aire contenue dans la figure de Lissajous peut s'effectuer de manière très simple dans le cas où la figure est un parallélogramme parfait. Dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres, ces figures ont des formes non conventionnelles (Figure 3-18) dont la surface intérieure ne peut être calculée par une expression analytique. Dans un premier temps, une méthode de calcul par comptage de pixels a été utilisée. La figure de Lissajous étant transformée en image format JPEG puis en calculant le nombre de pixels contenus à l'intérieur de la figure, l'énergie par cycle qui correspond à l'aire intérieure peut être déterminée précisément. L'utilisation de cette méthode, bien que précise, s'avère fastidieuse du fait de la nécessité d'effectuer divers traitements sur la figure de Lissajous avant de pouvoir l'utiliser. Les résultats ainsi obtenus seront toutefois pris comme référence pour la comparaison avec les diverses méthodes développées par la suite. Un programme MATLAB développé à Supélec permet de calculer la puissance à partir des figures de Lissajous suivant plusieurs méthodes numériques (intégration, Monte-Carlo). La comparaison avec les résultats de la méthode par comptage de pixels permet de déterminer la méthode la plus proche du résultat exact. La méthode de Monte-Carlo 2 (MC2), qui est une méthode statistique dont le principe est apparenté au comptage de pixels, s'avère fournir la valeur la plus proche du résultat attendu. C'est donc cette méthode qui sera par la suite utilisée dans le cadre des mesures par méthode de Lissajous avec l'alimentation électrique bidirectionnelle ou bien l'alimentation sinusoïdale 50 Hz. La valeur du condensateur de mesure à utiliser, inséré en série entre l'électrode de masse du réacteur et la terre, doit être choisie spécifiquement selon les conditions expérimentales. La capacité de mesure doit être choisie suffisamment élevée afin de ne pas influencer la mesure. Habituellement, un rapport 10 est pris entre la valeur de la capacité du réacteur et la capacité de mesure, mais ce rapport peut s'avérer plus important pour le fonctionnement à basse fréquence (comme par exemple dans le cas de l'alimentation 50 Hz) du fait de l'impédance d'entrée de l'oscilloscope.

Une comparaison entre la mesure de puissance par intégration du produit instantané tension×courant et la méthode de Lissajous, a été effectuée pour un signal de fréquence 6 kHz. Lorsque la fréquence d'échantillonnage est suffisamment élevée,



les puissances obtenues pour une même tension d'alimentation sont sensiblement égales.

### ***3.2.1.2 Alimentation électrique impulsionnelle***

Dans ce cas, le calcul de la puissance dissipée dans la décharge est réalisé en intégrant le produit instantané tension×courant sur la durée d'une impulsion de tension, puis en multipliant cette valeur (correspondant à l'énergie par impulsion) par la fréquence de répétition de l'impulsion. Avec ce type de signal de tension impulsionnel, les décharges se déclenchent quasi simultanément, donnant ainsi lieu à un pic de courant dont la valeur crête atteint la dizaine d'ampères et dont la durée est d'environ 30-50 ns. Ce pic de courant est la somme de la multitude de microdécharges d'amplitude de courant unitaire comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de milliampères. Les dynamiques temporelles des signaux de tension et de courant étant importantes ( $\sim 1$  kV/ns pour la tension et quelques A/ns pour le courant), une parfaite synchronisation des signaux est nécessaire afin de ne pas fausser le résultat de leur produit instantané. La sonde de tension et la sonde de courant sont toutes deux caractérisées par un temps de retard spécifique. Ces temps de retard étant différents, le produit instantané des deux signaux va entraîner une erreur sur la détermination de l'énergie déposée. Ce retard, ou décalage, peut être calculé théoriquement à partir des retards caractéristiques de chaque sonde, fournis dans les documents constructeurs (14,7 ns pour la sonde de tension et 6,1 ns pour la sonde de courant). La différence des deux retards conduit à un décalage théorique de 8,6 ns entre les deux signaux. Pour annuler ce décalage, le signal de courant doit alors être retardé de 8,6 ns. La valeur de ce retard entre les deux signaux a été expérimentalement confirmée.

### ***Incertitudes de mesures***

Les valeurs de puissance mesurées présentent une dispersion due au fait que les impulsions de courant ne sont pas toutes égales. Cela vient du fait que les décharges ne sont pas toujours identiques bien qu'en configuration pointe-pointe leur nombre soit toujours le même. Le pic de courant de décharge aura, d'une impulsion à l'autre, une amplitude différente. Pour obtenir une valeur moyenne de la puissance, il est nécessaire d'effectuer une moyenne sur plusieurs impulsions. Une mesure effectuée sur dix échantillons (Figure 3-19) permet de quantifier la dispersion des résultats engendrée par la non-répétabilité des impulsions de courant.

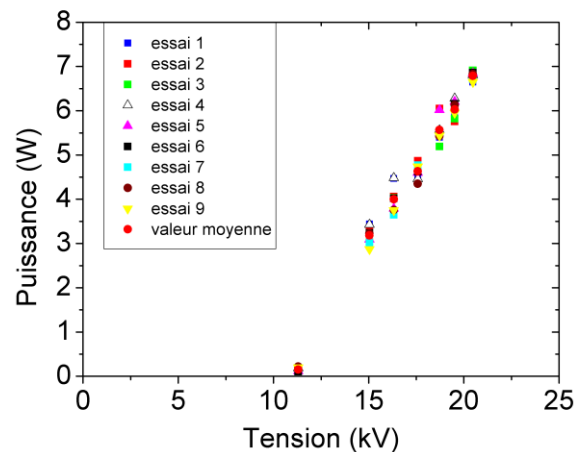


Figure 3-19 : Incertitudes de mesures sur la puissance pour le réacteur pointes-pointes

A mesure que l'amplitude de tension augmente, la valeur absolue de la variation tend à rester constante, ce qui fait qu'en pourcentage l'erreur diminue. Les essais suivants sont effectués en prenant 9 mesures pour chaque point de tension.

Tableau 3-1 : Erreur sur la mesure de puissance

Tension (kV)	Puissance Moy (W)	Erreur relative (%)	Erreur absolue (W)
11,3	0,151	26	0,04
15,04	3,18	5,1	0,161
16,32	4,01	5,85	0,234
17,58	4,63	2,9	0,134
18,72	5,56	3,7	0,207
19,52	6,03	2,5	0,154
20,47	6,79	1,1	0,077

Le point de mesure pour une tension de 11,3 kV correspond à un fonctionnement sans décharge (avant le claquage) et dont la puissance devrait être théoriquement nulle. Malgré les corrections effectuées, la mesure de puissance présente toujours un léger offset positif. Globalement, au vu des résultats précédents, l'incertitude sur la mesure de puissance peut être évaluée à 5 % (Tableau 3-1).

#### Méthode de Lissajous

La méthode de Lissajous utilisée pour d'autres types d'alimentation électrique a pu, dans le cas de l'alimentation impulsionnelle, être ponctuellement mise en œuvre à des fins de validation de mesure. En se plaçant en régime de décharge intermittent (proche du champ correspondant au seuil d'amorçage), la tension mesurée aux bornes du condensateur de mesure (4,7 nF) placé en série entre la contre-électrode et la terre, permet de visualiser sa dynamique de charge (Figure 3-20(a)) dans deux

cas : avec et sans décharge. Dans ce dernier cas, l'échelon de charge suit la tension appliquée. En revanche, en présence d'un événement de décharge, un échelon supplémentaire est observé, correspondant à l'intégration du courant de décharge. La valeur stabilisée correspond alors à la charge transférée. Le tracé en coordonnées charge /tension (figure de Lissajous de la Figure 3-20(b)) est perturbé et les transitoires ne seront pas exploités ; toutefois, quatre points caractéristiques formant un polygone peuvent être utilisés. Le point (1) correspond à la situation avant l'application de l'impulsion de tension (tension et charge nulles). Le point (2) est la valeur du plateau de charge (130 nC) associée à celle du plateau de tension (17.5 kV) en absence de décharge. Le point (3) est la valeur du plateau de charge (325 nC) associée à celle du plateau de tension (17.5 kV) dans la situation d'une présence de décharge. Le point (4) correspond à une tension nulle après passage de l'impulsion de tension, et à une charge résiduelle non nulle ( $< 10\%$  de la valeur maximale de charge). La surface de ce polygone correspond à l'énergie déposée. Dans le cas présenté en Figure 3-20, la valeur calculée est de 2,36 mJ. Dans la même situation, l'énergie, calculée par la méthode de l'intégration du produit instantané tension×courant, est de 2,44 mJ. Un écart inférieur à 5 % est donc observé entre les résultats fournis par les deux méthodes.

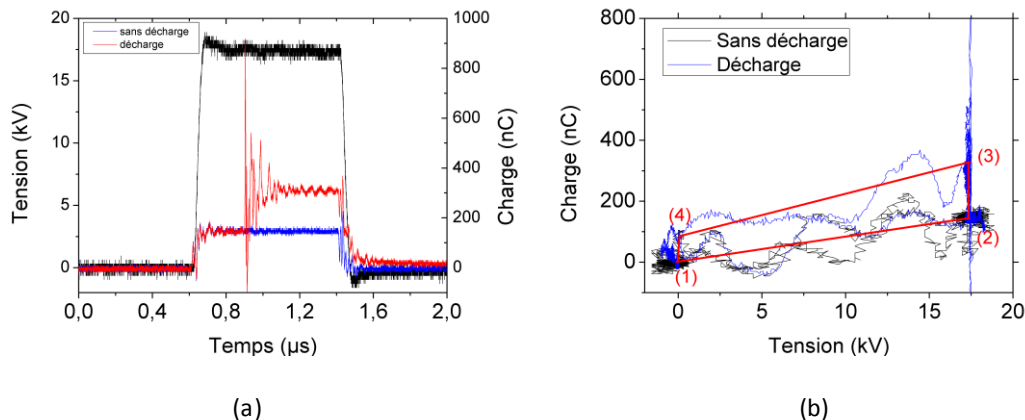


Figure 3-20 : Evolution de la tension appliquée et de la charge du condensateur de mesure (4,7 nF) (a); figure de Lissajous correspondante (b).

Par ailleurs, on observe à la chute de tension (Figure 3-20(a)), une chute de la valeur de la charge présentant deux composantes : une rapide, synchrone avec la tension, correspondant à un effet purement capacitif (identique à celle observée sans décharge) et une composante plus lente et retardée, associée à une neutralisation par décharge des charges déposées en surface du diélectrique à l'annulation de la tension. Comme relevé plus haut, on remarque que le signal de charge ne s'annule

pas complètement à l'issue de l'impulsion de tension. Cette charge résiduelle peut résulter d'une neutralisation incomplète des charges déposées sur le diélectrique lors de la décharge intervenant sur la fin du front descendant de tension.

### 3.2.2 Charge impulsionnelle

La charge impulsionnelle est la charge transférée lors du développement des décharges filamenteuses ; ceci correspond à la charge associée aux seules impulsions du courant de décharge. La charge impulsionnelle peut être mesurée en utilisant la figure de Lissajous ou bien en intégrant les impulsions de courant de décharge. L'intégration du courant pour obtenir la charge peut s'avérer délicate du fait de la présence de nombreux pics de courant de faibles amplitudes, ce qui nécessite un échantillonnage à fréquence suffisamment élevée. Le courant capacitif doit également être pris en compte et soustrait afin de trouver une valeur de charge impulsionnelle correcte. Les résultats de charge impulsionnelle calculée par les deux méthodes sont en accord tant que ces précautions sont respectées. La détermination de la charge impulsionnelle pour les alimentations électriques bidirectionnelle et sinusoïdale 50 Hz est majoritairement effectuée à partir des figures de Lissajous pour des raisons de commodité (Figure 3-21).

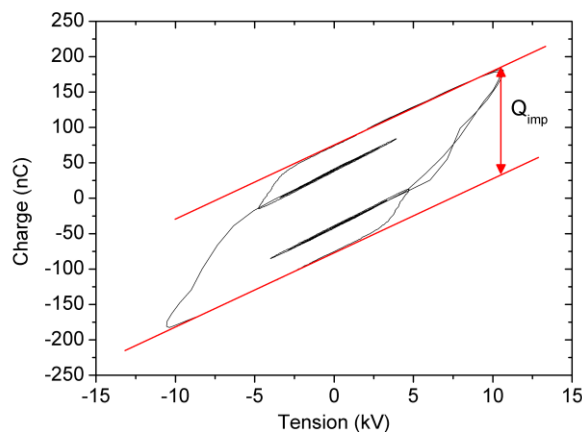


Figure 3-21 : Détermination de la charge impulsionnelle positive à partir de la figure de Lissajous (alimentation bidirectionnelle,  $P = 3,2 \text{ W}$ )

Dans le cas de l'alimentation électrique impulsionnelle, cette charge est calculée par intégration des impulsions de courant positives, sans prendre en compte les parties

négligables des oscillations et en excluant la composante capacitive du signal de courant. L'intégration du courant de décharge peut être réalisée, soit directement sur le signal affiché sur l'écran de l'oscilloscope en définissant manuellement les bornes de mesure, en prenant soin de définir précisément les bornes d'intégration pour ne pas englober une partie du courant capacitif, soit par le programme MATLAB de post-traitement où la partie capacitive du courant est recalculée à partir de la tension puis soustraite au signal de courant total. Pour obtenir la charge impulsionnelle totale (charge positive + charge négative), on stipule que le bilan de charge sur une impulsion est nul, c'est-à-dire que la charge déposée lors du pic de courant négatif est égale à celle du pic positif. Compte tenu de cette hypothèse, la charge impulsionnelle totale est donc égale à deux fois la charge impulsionnelle positive.

Un autre moyen de déterminer la charge impulsionnelle transférée est d'utiliser un condensateur de mesure placé en série avec le réacteur, entre celui-ci et la masse. C'est la méthode précédemment décrite et illustrée par la Figure 3-20. Les valeurs de charge transférée calculées par la méthode d'intégration directe des signaux tension×courant et du condensateur de mesure sont équivalentes, ce qui *a priori* valide ces résultats.

Enfin, en intégrant le signal redressé de courant brut sur la durée d'une impulsion complète de tension, on peut déterminer la charge totale. En l'absence de décharge, seul un courant capacitif est présent ; la charge totale augmentera linéairement jusqu'à ce que la tension de claquage du gaz soit atteinte. A partir du claquage, la charge impulsionnelle due aux décharges s'ajoutera à la charge capacitive. La pente de la caractéristique de la charge totale en fonction de la tension sera fortement modifiée, comme montré sur la Figure 3-22 .

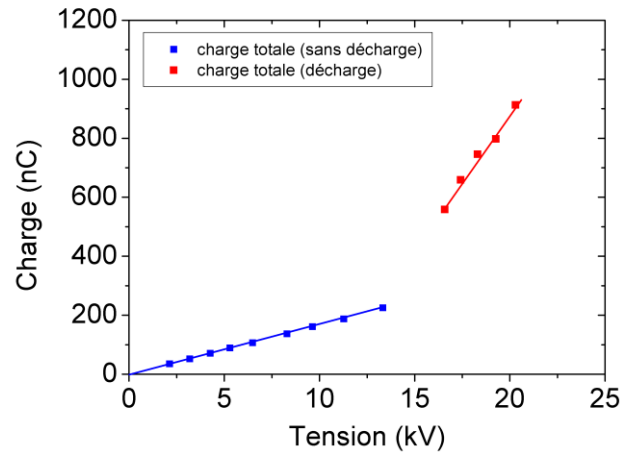


Figure 3-22 : Charge électrique totale dans le réacteur pointes-pointes alimenté par l'alimentation impulsionnelle

En considérant que la croissance de la charge capacitive reste linéaire avec la tension, même en présence de décharge, il est possible de faire une extrapolation de la valeur de la charge capacitive et de soustraire cette valeur à la charge totale afin d'obtenir la charge impulsionnelle. La Figure 3-23 présente la charge capacitive mesurée et extrapolée, la charge totale mesurée et la charge impulsionnelle ainsi calculée. Sur la même figure, une comparaison avec les valeurs de charge impulsionnelle obtenues par intégration des impulsions de courant de décharge, révèle une concordance acceptable.

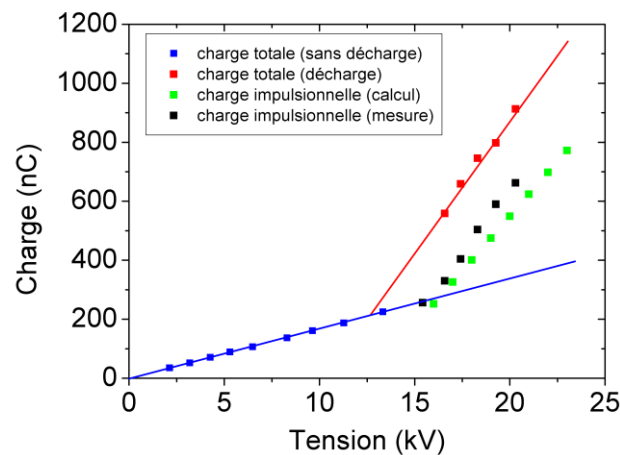


Figure 3-23 : Calcul de la charge impulsionnelle à partir de la différence de charge totale avec et en l'absence de décharge

La Figure 3-24 présente, en fonction de l'amplitude de l'impulsion de tension appliquée, la charge impulsionnelle calculée (1) par la méthode d'extrapolation de la

charge capacitive illustrée par la Figure 3-23 (méthode s'affranchissant de l'erreur engendrée par le traitement du signal de courant afin d'en extraire le courant de décharge), (2) par la méthode d'intégration du signal de courant de décharge (post-traitement consistant à reconstruire le signal capacitif et à le soustraire au signal de courant brut), (3) par la méthode d'intégration du courant par l'insertion en série d'un condensateur de mesure. On observe un accord à 10 % près entre les valeurs obtenues par les trois méthodes de mesure.

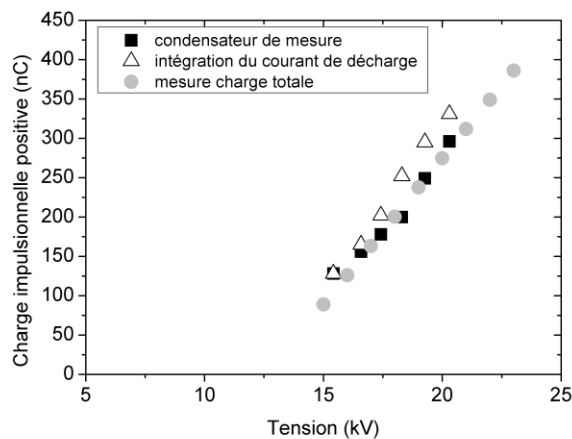


Figure 3-24 : Comparaison des différentes méthodes de détermination de la charge impulsionnelle pour l'alimentation électrique impulsionnelle

### 3.2.3 Conclusion

La détermination de la puissance injectée dans la décharge étant un point clé de l'étude sur l'efficacité énergétique d'un procédé plasma, une attention particulière a été portée aux diverses méthodes pouvant être mises en œuvre. Les mesures de puissance et de charge impulsionnelle ont été vérifiées par confrontation de plusieurs méthodes, aussi bien pour les alimentations électriques bidirectionnelle et sinusoïdale 50 Hz que pour l'alimentation impulsionnelle.

La Figure 3-25 récapitule les différentes méthodes de mesure et de calcul de la puissance et de la charge impulsionnelle.

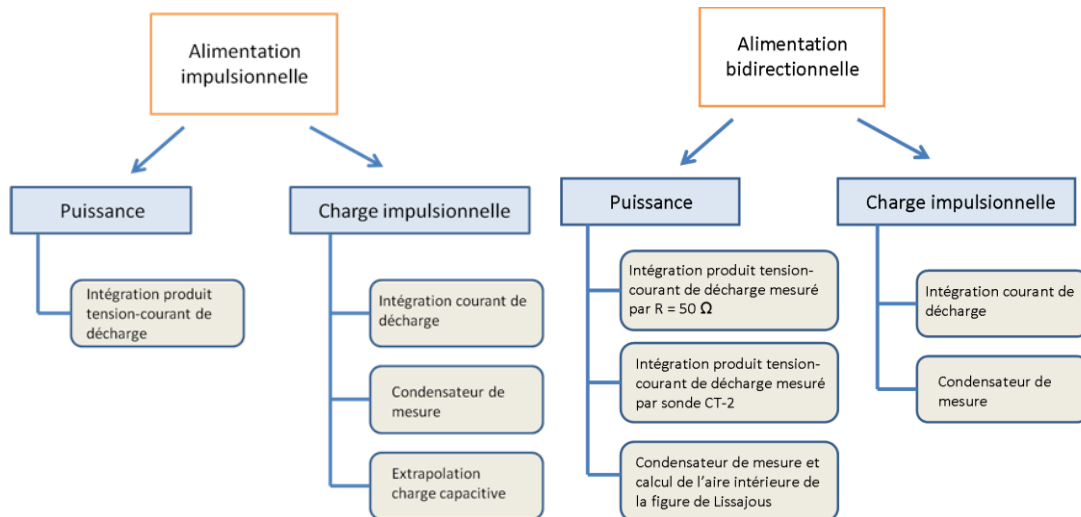


Figure 3-25 : Récapitulatif des méthodes utilisées pour l'établissement de la puissance dissipée et de la charge impulsionnelle pour les différentes alimentations électriques

### 3.3 Etude paramétrique de la décharge et influence sur le traitement de COV

*L'objet de ce chapitre est d'étudier l'effet du mode de dépôt d'énergie sur la réactivité chimique du plasma obtenu. Dans un premier temps, l'efficacité de production d'ozone est étudiée. Dans un second temps, c'est l'efficacité d'élimination de COV de la phase gazeuse, qui sera mesurée. Etudier le dépôt d'énergie dans la décharge consiste, pour une même puissance dissipée dans le gaz, à modifier la manière dont elle sera injectée aussi bien temporellement (dépôt rapide par l'intermédiaire d'une impulsion de tension, dynamique d'application de la tension et fréquence) que spatialement (géométrie des électrodes).*

#### 3.3.1 Influence de l'alimentation électrique

Cette partie a pour objectif, dans le cas du réacteur DBD étudié, de statuer sur l'effet d'une modification du mode de dépôt d'énergie dans la décharge, vis-à-vis de la production d'espèces réactives par le plasma. L'utilisation d'impulsions de tension ayant des fronts de montée raides (ordre du kV/ns) est en effet présentée dans la littérature comme un moyen d'augmenter l'efficacité énergétique de la décharge (à la



production d'ozone ou élimination de COV). En présence d'un signal lent ( $\text{kV}/\mu\text{s}$  voire  $\text{kV}/\text{ms}$ ), le claquage du gaz se réalise de manière répartie sur une période assez longue une fois le champ de claquage atteint. La tension augmentant relativement lentement, chaque micro-décharge sera amorcée à des instants légèrement différents, du fait du retard statistique à l'amorçage en cas de faible surtension. Les Figure 3-26 et Figure 3-27 présentent les enregistrements des signaux de tension et de courant dans le cas du fonctionnement avec une alimentation électrique bidirectionnelle présentant un front de montée en tension de l'ordre du  $\text{kV}$  par  $\mu\text{s}$ . Les micro-décharges se répartissent sur une durée d'environ  $1,5 \mu\text{s}$ . Chaque pic de courant pouvant, suivant son amplitude, être associé à une ou plusieurs micro-décharges. Cette dispersion apparemment aléatoire des instants d'amorçage des décharges filamenteuses est induite par une répartition à la fois spatiale et temporelle du champ électrique dans l'intervalle gazeux.

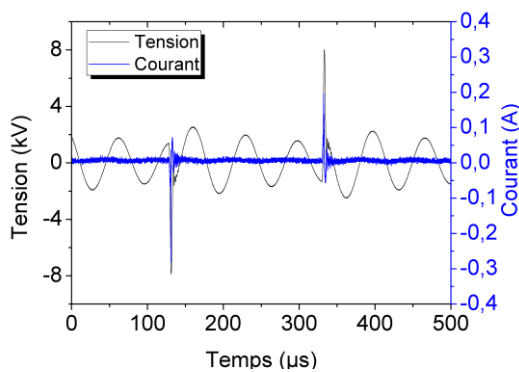


Figure 3-26 : Allure des signaux de tension et de courant pour une alimentation bidirectionnelle

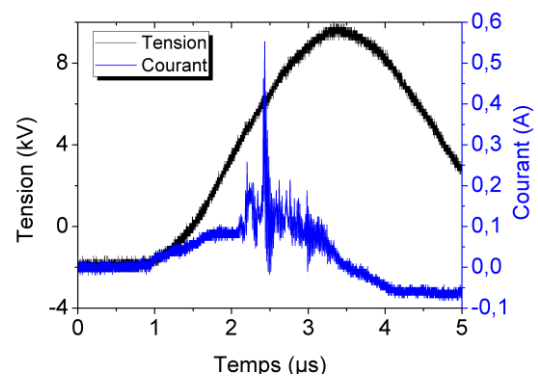


Figure 3-27 : Zoom sur les signaux de tension et de courant pour une alimentation bidirectionnelle

Dans le cas d'une montée en tension lente, le massif de pics de courant se trouve superposé à une arche correspondant au courant capacitif. L'amplitude des pics de courant est de l'ordre de la centaine de milliampères. Dans l'exemple ci-dessus, le courant capacitif présente une amplitude d'environ 100 mA et le courant de décharge des amplitudes comprises entre 100 et 400 mA.

Lorsque le temps de montée du signal de tension est court (dizaine de nanosecondes) correspondant à un taux de montée en tension de l'ordre du  $\text{kV}$  par nanoseconde, le claquage va se produire de manière quasi simultanée pour l'ensemble des micro-décharges. Il convient de noter que le claquage, pour une même géométrie, se réalise à une tension beaucoup plus élevée dans le cas d'un

signal impulsionnel rapide. Les Figure 3-28 et Figure 3-29 présentent des enregistrements des signaux de tension et de courant dans le cas de l'utilisation de l'alimentation électrique impulsionnelle à front de montée rapide.

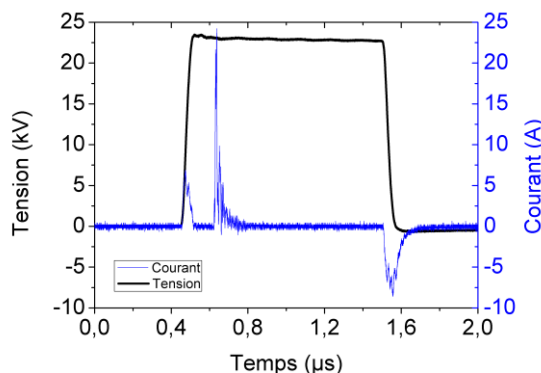


Figure 3-28 : Allure des signaux de tension et de courant pour une alimentation impulsionnelle

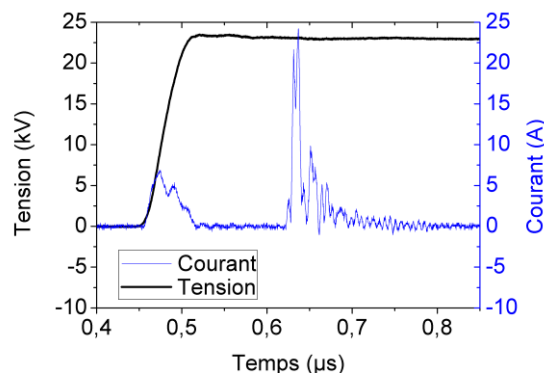


Figure 3-29 : Zoom sur les signaux de tension et de courant pour une alimentation impulsionnelle

Le départ simultané d'un grand nombre de décharges donne lieu à un pic de courant de forte amplitude (jusqu'à 20 ampères) ayant une durée de plusieurs dizaines de nanosecondes.

La différence majeure entre un signal de tension ayant un temps de montée en tension long et un signal de tension ayant un temps de montée court vient de la valeur du champ électrique réduit pour lequel les décharges se développent. Lors de l'utilisation d'un signal de tension impulsionnel, la montée en tension est extrêmement rapide et le claquage intervient au maximum ou proche du maximum de tension. Les deux alimentations couplées séparément sur le même réacteur permettent d'atteindre une plage commune de puissance, ce qui permet de comparer l'efficacité de création d'espèces actives pour une même énergie injectée, mais pour des valeurs de champ électrique réduit différentes.

Le champ électrique réduit  $E/n$  imposé dans l'intervalle gazeux est un paramètre crucial puisque sa valeur va conditionner la fonction de distribution en énergie des électrons et donc la part d'énergie apportée par les électrons dans les différents mécanismes de transfert d'énergie (ionisation, dissociation, excitation électronique, etc.) intervenant lors des collisions inélastiques qui conduisent à la création d'espèces actives dans la décharge. A faible valeur de champ réduit, une grande partie de l'énergie est dépensée dans l'excitation vibrationnelle des molécules de  $N_2$  (qui contribuera au chauffage du gaz lors du mécanisme de relaxation) comme

présenté sur la Figure 3-30, et non dans la création d'espèces actives comme l'oxygène atomique. Augmenter la valeur de  $E/n$  peut donc permettre de stimuler l'ionisation ou bien l'excitation électronique des molécules qui peut conduire à la dissociation. La dissociation de l'oxygène atomique présente par exemple un maximum pour une valeur d'énergie moyenne des électrons de 5-6 eV qui est l'énergie correspondant à un champ électrique réduit d'environ 40 – 50 kV/cm (160-200 Td).

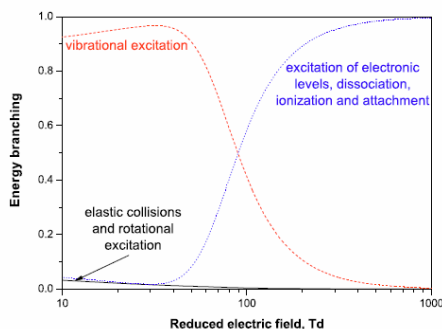


Figure 3-30 : Répartition de l'énergie dépensée dans les différents mécanismes d'interactions électrons-molécules dans l'air sec (Flitti et Pancheshnyi 2009)

Dans cette partie, l'objectif est de quantifier ce que l'on pourrait appeler le rendement chimique de la décharge, à savoir son pouvoir de création d'espèces actives pour une énergie déposée donnée. La quantification de la réactivité chimique peut être réalisée par l'étude de la conversion de COV mais également par l'étude de la production d'ozone dans la décharge. L'ozone est facilement mesurable par spectroscopie d'absorption UV, ce qui permet de statuer sur l'efficacité de création d'oxygène atomique dans le plasma. Ceci n'est possible que si l'élévation en température du gaz dans la décharge reste limitée car la cinétique de formation et de destruction de l'ozone est fortement dépendante de la température du milieu réactionnel. Dans le cas où l'augmentation de la concentration en ozone est linéaire avec l'énergie déposée par unité de volume, l'effet de la température est considéré comme négligeable et l'ozone peut être tenu pour représentatif de la production d'oxygène atomique (Blin-Simiand, et al. 2008). Dans ces conditions, l'ozone permet d'estimer la production de radicaux oxygène (van Heesch, Winands et Pemen 2008). L'oxygène atomique ne constitue pas nécessairement l'unique espèce active responsable de la dégradation des COV. Pour cette raison, une confrontation des résultats obtenus pour la conversion de l'éthanol et pour la production d'ozone dans l'air sec sera effectuée. Une amélioration de l'efficacité énergétique de la décharge

devra, à puissance donnée (densité d'énergie donnée), correspondre à une augmentation du taux de conversion du COV ou bien à une augmentation de la production d'ozone.

La production d'ozone dans le réacteur pointes-pointes est mesurée pour les différentes formes d'ondes de tension générées par les différentes alimentations électriques. Les trois générateurs présentent, comme indiqué précédemment des temps de montée en tension différents, ce qui peut laisser présager, comme évoqué précédemment, une modification de certains paramètres physiques de la décharge tels que la valeur du champ électrique local, la densité électronique et l'énergie moyenne des électrons. Les modifications de ces paramètres peuvent donc conduire à une différence de production d'espèces réactives dans le plasma. Dans les décharges couronnes, il est bien établi qu'une diminution de la durée des impulsions permet d'obtenir une meilleure production d'espèces et ce pour une même énergie injectée (Wang, et al. 2010). Le temps de montée en tension lui-même ne semble pas influencer l'efficacité du procédé, comme cela a été montré expérimentalement par Jarrige (Jarrige 2008). Dans le cas des décharges à barrière diélectrique, les résultats concernant une amélioration de l'efficacité de production d'espèces actives par l'utilisation d'impulsions de tension de faible durée sont plus contradictoires. Certains résultats attestent d'une meilleure efficacité lors de l'utilisation d'impulsions de tension (Salge et Braumann 1979) (Williamson, et al. 2006) (Okazaki et Nozaki 2002) (Wang, et al. 2009), tandis que d'autres ne décèlent aucune différence entre les différentes formes d'ondes utilisées (Yao, et al. 2001) (Korzekwa, Rosocha et Falkenstein 1997).

La forme d'onde de tension et notamment le temps de montée n'ont pas d'influence sur la production d'ozone (concentration d'ozone mesurée par spectroscopie d'absorption UV – 254nm en sortie de réacteur) à une densité d'énergie donnée, comme montré sur la Figure 3-31. La production d'ozone est ici tracée en fonction de la densité d'énergie, ce qui permet de présenter sur une unique figure les résultats d'expériences réalisées à différents débits. Les mesures avec l'alimentation sinusoïdale 50 Hz ont été réalisées pour un débit d'air sec de 1 L/min pour obtenir une gamme de densité d'énergie comparable en partie avec les deux autres mesures réalisées avec les alimentations impulsionnelles et bidirectionnelles, conduites avec un débit d'air sec de 2 L/min. Les signaux pulsés et bidirectionnels

avaient la même fréquence de répétition, soit 1500 Hz. Les mesures sont réalisées sur le réacteur pointes-pointes (électrodes 4 pointes). Par ailleurs, le fléchissement de la caractéristique présentée en Figure 3-31 par rapport à une caractéristique linéaire attendue entre concentration en ozone et densité d'énergie, témoigne d'un chauffage du milieu réactionnel pour les plus fortes valeurs de densité d'énergie.

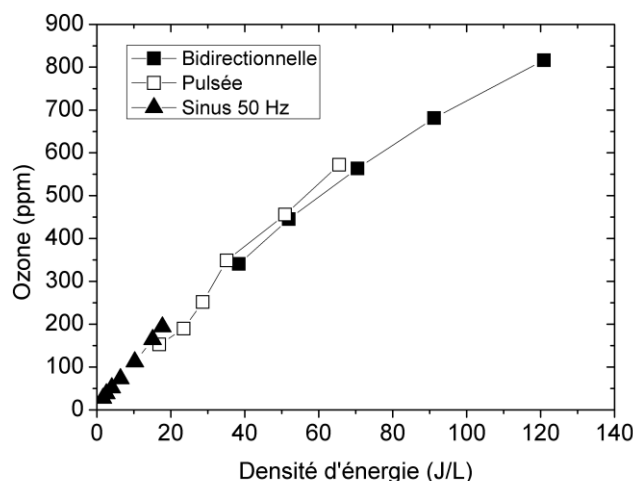


Figure 3-31 : Production d'ozone en fonction de la densité d'énergie pour trois types d'alimentations électriques. Réacteur pointes-pointes

Une comparaison des amplitudes de tension imposée pour une même puissance injectée dans la décharge montre pourtant une forte différence de comportement de la décharge entre l'alimentation impulsionnelle et l'alimentation bidirectionnelle (Figure 3-32). En impulsionnel, le claquage du gaz se produit au maximum de tension de l'impulsion, du fait de la montée en tension très rapide et donc pour une amplitude bien plus élevée que pour le signal bidirectionnel. A puissance équivalente, on observe donc bien une différence de champ électrique imposé entre les deux types d'alimentation électrique.

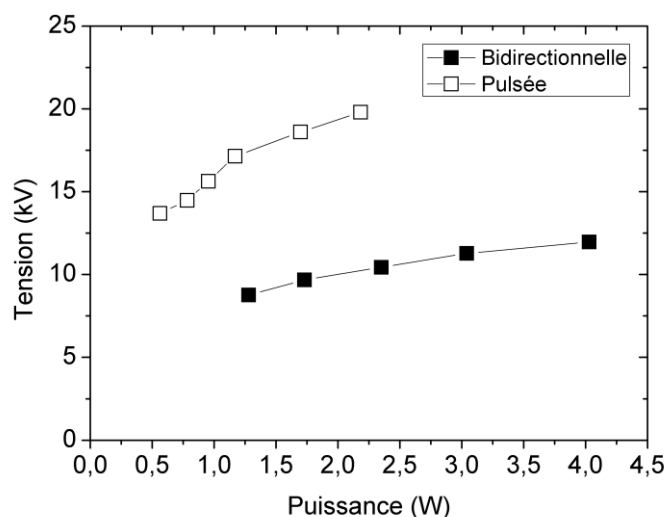


Figure 3-32 : Valeur de la tension crête en fonction de la puissance dissipée pour une alimentation impulsienne et bi-directionnelle. Réacteur pointes-pointes

Une comparaison des autres produits de décharge en air sec (Figure 3-33) permet d'observer qu'il n'y a aucune différence de production d'espèces lors du couplage du réacteur avec les deux alimentations électriques, impulsienne ou bidirectionnelle. Les productions de  $N_2O$ ,  $HNO_3$  (traces d'eau dans le réacteur) et de  $N_2O_5$  (concentrations mesurées par spectroscopie d'absorption FTIR en sortie de réacteur) sont uniquement fonction de la puissance injectée dans la décharge. Les mesures ayant été réalisées pour un même débit de 2 L/min, une même puissance implique une même densité d'énergie.

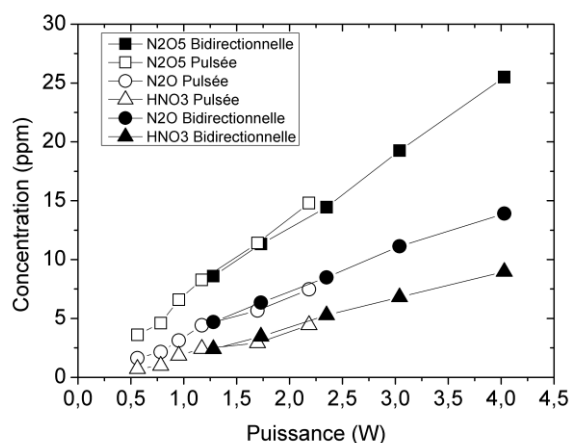


Figure 3-33 : Concentrations des produits de décharge dans l'air sec en fonction de la puissance. Réacteur pointes-pointes. Débit : 2 L/min

Les résultats précédents étant obtenus sur le réacteur DBD en géométrie pointe-pointe, il convient de les confirmer ou de les infirmer avec un autre type de géométrie de réacteur DBD. Des essais réalisés avec un réacteur DBD de géométrie cylindre-cylindre ont donc été effectués en comparant l'efficacité de production d'ozone avec l'alimentation bidirectionnelle et l'alimentation impulsionnelle. La géométrie cylindre-cylindre permet l'obtention de micro-décharges spatialement distribuées en surface des électrodes, contrairement au réacteur pointe-pointe. Ainsi dans le cas d'une électrode plane ou cylindrique, on observe un grand nombre de micro-décharges dont la répartition sur l'électrode dépend essentiellement de la valeur du champ électrique, et est notamment influencée par la vitesse de passage du gaz. L'objectif de ces expériences est d'observer le possible impact, sur la production d'ozone, des mécanismes d'auto-organisation des décharges, ces derniers pouvant être influencés par le mode de dépôt d'énergie dans le réacteur.

Le réacteur de géométrie cylindre-cylindre est constitué d'une électrode cylindrique centrale en acier inoxydable, de diamètre externe égal à 19 mm. L'électrode haute tension est centrée dans un tube diélectrique (Pyrex, épaisseur 3 mm, diamètre interne 22 mm) constituant ainsi un intervalle gazeux de 1,5 mm. L'électrode externe de masse est constituée par un maillage en cuivre déposé sur une partie de la face externe du tube diélectrique. La longueur de la zone active est de 70 mm. La Figure 3-34 représente les schémas simplifiés des deux types de réacteur.

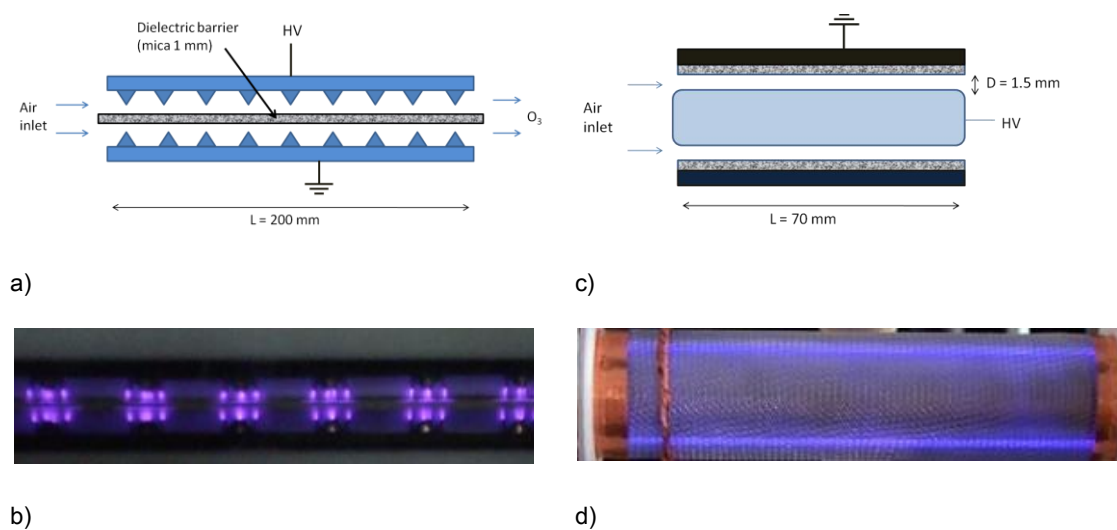


Figure 3-34 : Schémas et photographies des réacteurs pointes-pointes (a, b) et cylindre-cylindre (c, d)

Bien que les géométries des deux réacteurs (pointes-pointes et cylindre-cylindre) soient radicalement différentes, les tensions de claquage des deux réacteurs pour une même alimentation électrique sont assez proches. La différence majeure de tension se situe entre les deux types d'alimentation électrique investigués (bidirectionnelle et impulsionnelle). La Figure 3-35 présente la puissance injectée dans la décharge dans le cas de l'utilisation du réacteur pointes-pointes ou cylindre-cylindre pour les deux types d'alimentation électrique. Pour une même alimentation électrique, la puissance injectée est essentiellement dépendante de la tension crête, indépendamment de la géométrie du réacteur. En comparant les valeurs pour un même réacteur, une forte différence de tension apparaît à puissance injectée fixe. Par exemple, une puissance injectée de 3 W sera obtenue pour une tension crête de 10 kV dans le cas de l'alimentation bidirectionnelle, alors qu'elle nécessitera près de 16,5 kV dans le cas de l'alimentation impulsionnelle. Les valeurs de tension dans le cas de l'alimentation bidirectionnelle correspondent aux tensions crêtes et non aux tensions de claquage réelles. Ces valeurs de tension sont donc surévaluées par rapport à la valeur réelle de la tension lors du déclenchement des décharges.

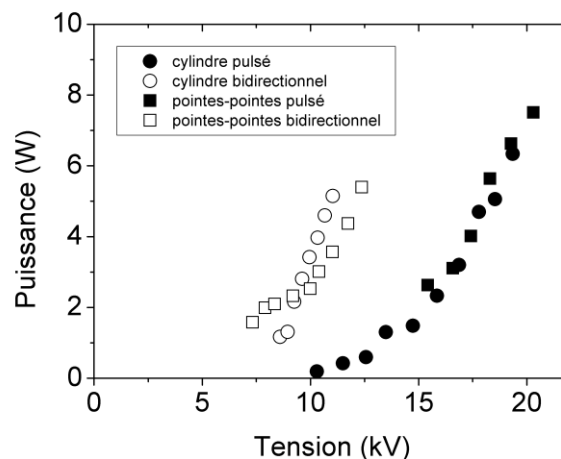


Figure 3-35 : Puissance dissipée dans la décharge en fonction de la tension crête pour deux types de réacteurs et d'alimentation électrique

L'utilisation de la géométrie cylindre-cylindre permet un calcul approché de la valeur du champ électrique réduit au moment du claquage pour les deux alimentations électriques. Ce type de calcul serait beaucoup plus complexe dans le cas du réacteur pointes-pointes, du fait du renforcement local du champ électrique au niveau de la pointe (du fait de la méthode de réalisation des pointes sur les électrodes, leur géométrie ne nous est pas parfaitement connue). Dans le cas du



réacteur cylindre-cylindre, pour une valeur de puissance injectée de 3 W, le champ réduit sera de l'ordre de 110 Td (tension de claquage : 6 kV) dans le cas de l'alimentation bidirectionnelle et de l'ordre de 310 Td dans le cas de l'alimentation impulsionnelle. Rappelons que la tension de claquage, dans le cas d'une alimentation présentant un temps de montée en tension relativement long, sera quasi-indépendant de la tension crête du signal, alors qu'en cas de montée en tension très rapide le claquage aura lieu au maximum de la tension. Comme déjà discuté précédemment, une telle différence de champ électrique réduit devrait conduire à un taux de dissociation de l'oxygène différent dans les deux cas et donc à des productions d'ozone clairement distinctes.

La Figure 3-36 présente les mesures de concentration en ozone obtenues pour les différentes configurations de réacteur et d'alimentation électrique. (réacteur pointe électrodes 17 pointes, fréquence : 2 kHz)

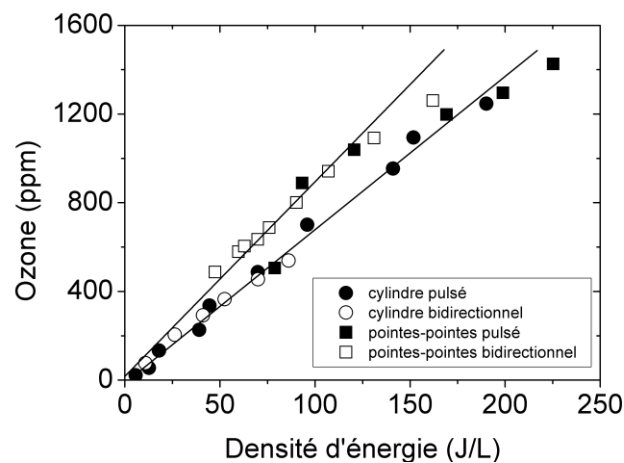


Figure 3-36 : Production d'ozone en fonction de l'énergie injectée dans le gaz. Air sec : 2 L/min

Il apparaît que la production d'ozone dans le cas de ces deux réacteurs se trouve être indépendante de la forme d'onde de tension et donc de la valeur du champ électrique réduit lors du déclenchement des décharges. Bien que l'objectif ici soit seulement d'effectuer une comparaison sur le type d'excitation électrique et non pas une étude générale sur la production d'ozone par différents réacteurs, on peut tout de même remarquer une production légèrement supérieure par le réacteur pointes-pointes par rapport au réacteur cylindrique, quel que soit le signal d'alimentation électrique, avec toutefois un fléchissement de production intervenant dès 100 J/L, certainement lié au comportement thermique du réacteur (phénomène non observé

pour le réacteur cylindre-cylindre). Précisons qu'aucun des deux réacteurs n'est doté d'un dispositif de refroidissement externe.

La charge impulsionnelle constitue un paramètre intéressant à étudier compte tenu du fait qu'elle est représentative du courant conduit par la décharge, et liée à la production d'espèces actives dans la décharge (Jidenko, Petit et Borra 2008). Le tracé de la charge impulsionnelle en fonction de la puissance injectée présenté Figure 3-37 indique qu'à puissance égale, la même charge impulsionnelle sera obtenue quelle que soit l'alimentation électrique couplée à un réacteur donné. La charge supérieure obtenue dans le cas du réacteur cylindrique peut être due à la différence d'intervalle gazeux et au nombre de filaments dans la décharge.

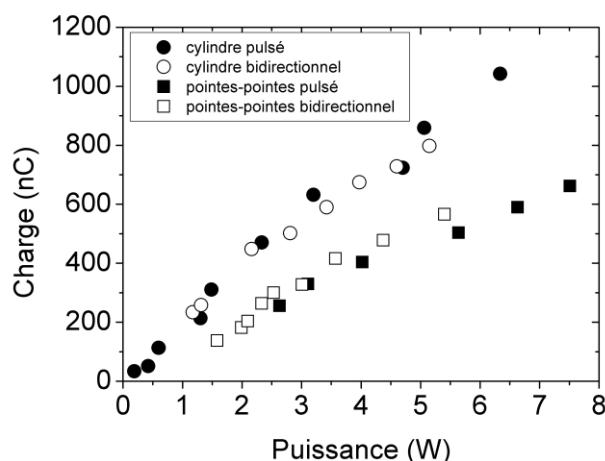


Figure 3-37 : Charge impulsionnelle vs puissance pour différentes configurations

Pour une géométrie donnée, la production d'ozone est directement proportionnelle à la charge transférée, comme montré précédemment (Odic, et al. 2003). La charge qui correspond à un flux de particules chargées (électrons) est directement responsable de la création d'espèces puisque c'est par l'intermédiaire de ce déplacement de charge que l'énergie électrique est transférée aux molécules du gaz.

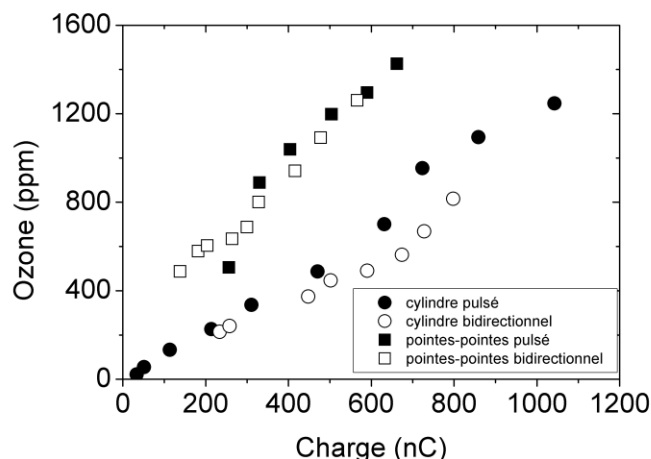


Figure 3-38 : Production d'ozone en fonction de la charge transférée pour différentes configurations. Air sec 2L/min

On constate ici que pour un type de réacteur donné, la quantité d'ozone formée est directement fonction de la charge transférée, indépendamment du type d'excitation électrique (Figure 3-38). Une comparaison des valeurs entre les deux types de réacteur laisse apparaître une production d'ozone plus importante dans le réacteur pointes-pointes, par rapport au réacteur cylindrique pour une certaine charge transférée. Toutefois, cette meilleure production d'ozone s'accompagne d'un coût énergétique de la charge plus important, comme montré dans la Figure 3-37. Cette interdépendance entre le coût de création de la charge et son efficacité chimique dans les deux cas s'avère troublante et pourrait indiquer que la charge électrique transférée ne constitue pas un paramètre universel permettant d'effectuer une comparaison de rendement chimique de la décharge, puisqu'une forte influence de la géométrie intervient ici. Toutefois, il convient de constater que, pour une géométrie de réacteur donnée : une charge correspond à une certaine puissance et une certaine production d'ozone correspond à une certaine charge, et ce quel que soit le type d'alimentation électrique.

Les expérimentations précédentes ayant été réalisées à une fréquence relativement élevée (1 600 Hz), une comparaison à basse fréquence (50 Hz) est effectuée entre l'alimentation impulsionnelle et l'alimentation sinusoïdale 50 Hz dans le cas du réacteur pointes-pointes. Cette vérification est également motivée par le fait qu'un phénomène de « branching » est attendu dans le cas de l'alimentation impulsionnelle fonctionnant à basse fréquence, conduisant à une valeur d'énergie déposée par impulsion plus élevée, comme décrit par la Figure 3-10. La Figure 3-39 compare les productions d'ozone obtenues avec une alimentation sinusoïdale et une alimentation impulsionnelle. Le signal sinusoïdal a un taux de montée en tension de

2,5 kV/ms soit  $2,5 \times 10^6$  fois moins important que celui de l'alimentation impulsionnelle. On observe une nouvelle fois que pour une densité d'énergie donnée, la production d'ozone est équivalente pour les deux types d'excitation électrique.

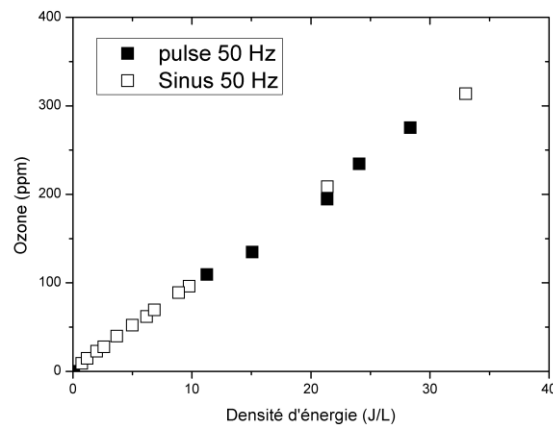


Figure 3-39 : Comparaison de la production d'ozone dans le réacteur pointes-pointes pour une alimentation sinusoïdale 50 Hz et impulsionnelle 50 Hz

On peut résumer l'ensemble des résultats précédents en constatant qu'à énergie injectée (ou puissance) constante, la valeur du champ électrique appliqué n'influe pas sur la création d'espèces chimiques réactives comme par exemple l'oxygène atomique. Le fait que le taux de création d'espèces réactives est fortement dépendant de la valeur du champ électrique réduit, ne peut être remis en cause. Le fait est que l'oxygène atomique, ou bien l'azote atomique, sont majoritairement produits dans la tête du streamer (Naidis 1997). Cette zone de fort champ électrique se déplace durant la propagation du streamer et la valeur du champ réduit peut atteindre des valeurs proches de 500 – 600 Td (Marode, et al. 2009). La contribution du canal du streamer à la production d'espèces actives comme l'oxygène atomique est souvent considérée comme négligeable étant donné que le champ électrique dans le canal est de l'ordre de grandeur du champ électrique inter-électrode. Le champ électrique en tête du streamer est relativement indépendant des paramètres électriques extérieurs tels que le champ externe appliqué (Babaeva et Naidis 1996). Pour cette raison, une modification de la tension à l'instant du déclenchement de la décharge n'influe pas sur la production d'espèces actives. Cette conclusion a déjà été tirée expérimentalement dans le cas d'une étude sur une décharge couronne (Jarrige 2008).

L'utilisation d'impulsions de tension de faible durée (centaine de nanosecondes) permet, dans le cas d'un fonctionnement sans diélectrique, d'améliorer l'efficacité de la décharge en supprimant la composante résistive de la décharge pendant laquelle le coût de production d'espèces actives est très élevé. Dans une décharge DBD, du fait de la présence du diélectrique et du dépôt de charges à sa surface, la décharge s'éteint automatiquement et permet de conserver uniquement la période de propagation du streamer et de « secondary streamer » ainsi qu'une partie de la décharge de surface. L'utilisation d'impulsions de tension n'apporte alors aucune modification à ce niveau, et étant donné que le champ électrique n'est pas modifié en tête de streamer par un claquage à des valeurs de champ électrique plus élevées, l'efficacité énergétique de la production d'espèces actives dans une DBD n'est pas augmentée par modification de l'excitation électrique.

### **3.3.2 Influence de la fréquence**

La fréquence de fonctionnement d'une alimentation électrique est un paramètre aisément ajustable. Le réglage de la fréquence permet de modifier le dépôt d'énergie de façon temporelle. On peut ainsi à puissance moyenne constante déposer dans le gaz une forte énergie peu souvent ou bien une énergie plus faible de manière plus fréquente. La fréquence va jouer en premier lieu sur la température du gaz. Pour cette raison, les ozoneurs industriels fonctionnant souvent à fréquence élevée doivent être refroidis pour conserver un rendement de production d'ozone optimum.

Une fréquence élevée présente l'avantage de pouvoir injecter dans la décharge une puissance moyenne plus importante pour une même valeur de tension (Figure 3-40). La puissance déposée dans le gaz étant le critère principal dans le procédé de traitement d'effluent, le fonctionnement à haute fréquence semble être favorisé. Toutefois, une telle manière d'injecter l'énergie dans le gaz n'est pas forcément la plus adéquate en termes d'efficacité énergétique.

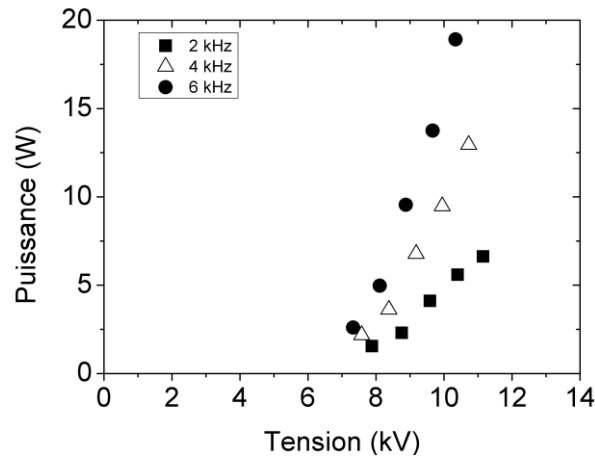


Figure 3-40 : Puissance moyenne injectée dans la décharge en fonction de la tension pour différentes fréquences

Le traitement d'un effluent constitué de vapeurs d'éthanol (300 ppm) en air sec par le réacteur pointe-pointe (électrodes 17 trous) à un débit de 2 L/min a été réalisé pour différentes valeurs de fréquence (alimentation électrique sinusoïdale CIRTEM à réglage de fréquence variable). Le résultat obtenu est que la conversion de l'éthanol est indépendante de la fréquence du signal d'alimentation électrique, puisqu'uniquement fonction de la densité d'énergie (ou de la puissance pour des expériences conduites à débits identiques, comme c'est le cas en Figure 3-41).

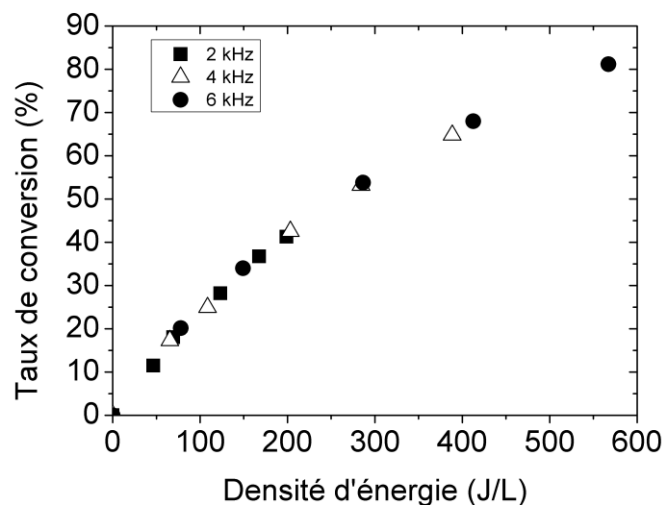


Figure 3-41 : Taux de conversion de l'éthanol en fonction de la densité d'énergie pour différentes fréquences de signal de tension (alimentation CIRTEM,  $C_{\text{nit}} = 300 \text{ ppm}$ )

De même que pour les résultats concernant l'ozone, l'effet chimique attendu (ici la conversion du COV) peut être caractérisé en fonction de la charge impulsionnelle (Figure 3-42). Toutefois, pour des fréquences différentes, la charge impulsionnelle présente peu d'intérêt. La représentation en fonction du courant moyen de décharge est plus appropriée (courant moyen = charge impulsionnelle  $\times$  fréquence) comme le montre la Figure 3-43. Le taux de conversion de l'éthanol est principalement fonction du courant moyen de décharge.

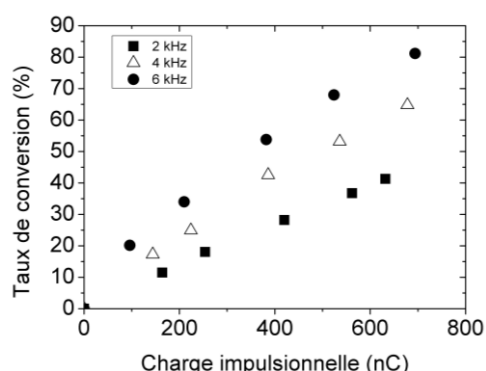


Figure 3-42 : Taux de conversion de l'éthanol pour différentes fréquences en fonction de la charge transférée

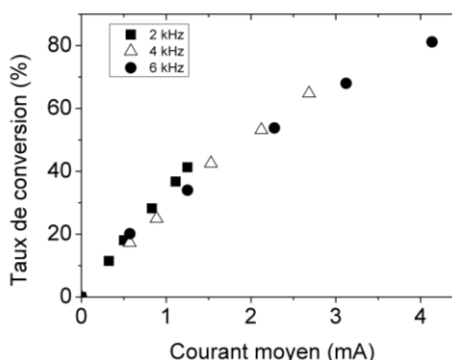


Figure 3-43 : Taux de conversion de l'éthanol en fonction du courant moyen pour différentes fréquences

### 3.3.3 Géométrie des électrodes

L'objet de cette étude est de déceler une éventuelle différence dans la manière de déposer spatialement l'énergie dans le gaz. Pour ce faire, plusieurs électrodes présentant un nombre de pointes variable ont été réalisées. Le fait de déposer la même puissance dans le gaz sur un ou plusieurs sites de décharge modifie l'intensité du courant par site de décharges. La question est de savoir s'il est plus avantageux de déposer l'énergie au travers d'un grand nombre de filaments peu énergétiques ou bien de la déposer au travers d'un nombre plus restreint de filaments plus énergétiques. Une augmentation du nombre de pointes de l'électrode permet d'avoir un nombre de décharges plus important (Figure 3-44). Pour une même tension de claquage, cela permettra d'injecter dans le gaz une puissance plus importante et donc d'augmenter la production d'ozone ou bien la conversion d'un COV.

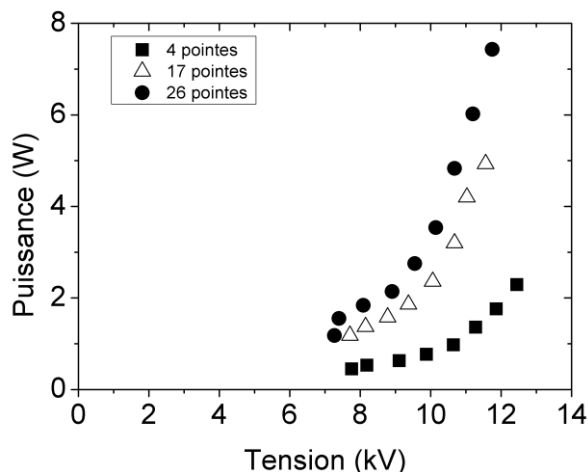


Figure 3-44 : Puissance injectée dans la décharge pour différentes électrodes (alimentation bidirectionnelle  $f = 3450$  Hz)

La Figure 3-45 représente la production d'ozone dans le réacteur pointes pour trois types d'électrodes : 4 pointes, 17 pointes et 26 pointes. La même puissance va conduire à une production équivalente d'ozone quelle que soit la géométrie de l'électrode, tant que la puissance dissipée dans le gaz n'est pas trop importante ( $< 2,5$  W). A plus forte puissance, l'effet de l'échauffement local du gaz semble devenir important. Pour une forte puissance, la production d'ozone sera plus importante lorsque l'énergie est déposée dans le gaz au moyen d'un nombre de décharges important. La courbe d'ozone présente une augmentation linéaire jusqu'à une puissance de 2,5 W qui correspond dans ce cas précis à une densité d'énergie de 75 J/L.

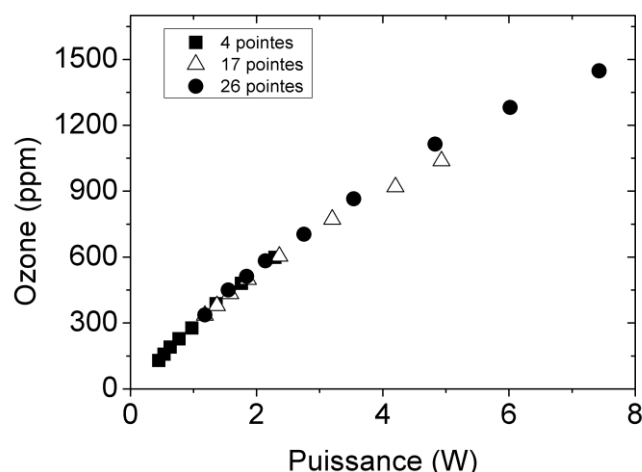


Figure 3-45 : Production d'ozone en fonction de la puissance pour différentes géométries d'électrodes (alimentation bidirectionnelle,  $f = 1450$  Hz)



L'effet de l'échauffement du gaz avec l'augmentation du nombre de pointes est clairement visualisé sur la Figure 3-46 représentant la production d'ozone par trou (ozone divisé par le nombre de trous de l'électrode) en fonction de la puissance dissipée par chaque trou.

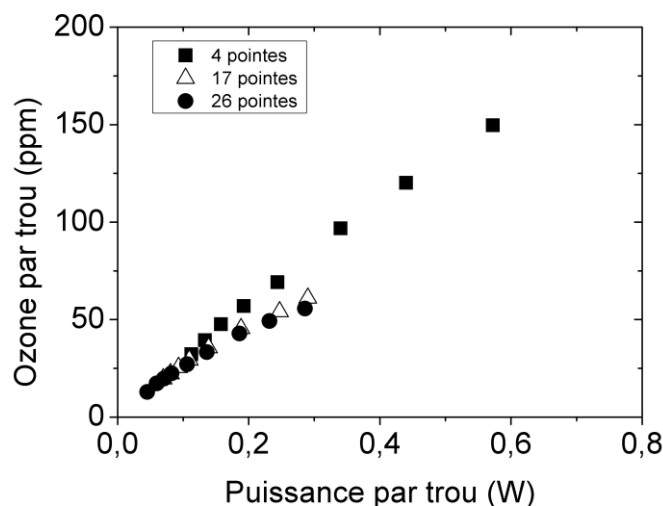


Figure 3-46 : Production d'ozone par site de décharge en fonction de la puissance dissipée par site (alimentation bidirectionnelle,  $f = 3450$  Hz)

Les résultats obtenus pour la production d'ozone permettent de tirer les mêmes conclusions que les résultats sur la conversion de l'éthanol. Pour la conversion de l'éthanol, la géométrie des électrodes ne modifie pas les résultats. Pour une même puissance injectée, la conversion de l'éthanol sera équivalente quel que soit le nombre de pointes (Figure 3-47). La manière de déposer spatialement l'énergie n'aura pas d'incidence sur la réactivité de la décharge.

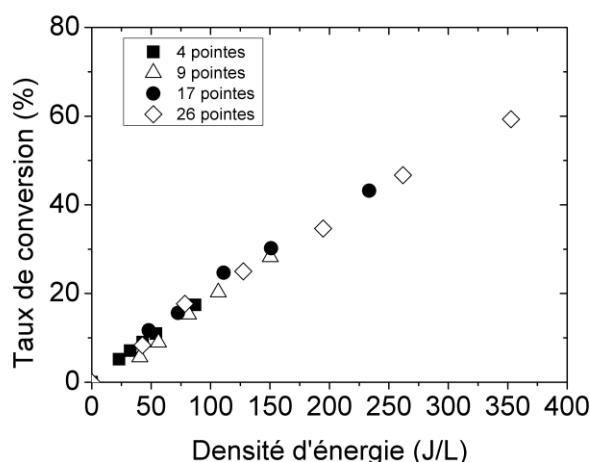


Figure 3-47 : Taux de conversion de l'éthanol ( $C_{init} = 300$  ppm) pour différentes géométries d'électrodes (alimentation CIRTEM,  $f = 2$  kHz)

Si l'on divise le taux de destruction total par le nombre de trous (nombre de décharges/4), on remarque que plus le nombre de décharges est élevé, moins la destruction par trou est importante pour une même puissance totale injectée. La différence s'explique par le fait que la puissance par trou est plus importante pour une électrode avec un faible nombre de décharges et ce à densité d'énergie (puissance) équivalente. Une augmentation du nombre de sites de décharge entraîne une diminution de la puissance dissipée par chaque site pour une tension appliquée équivalente. Une diminution du courant drainé par chaque pointe a été noté précédemment par Parissi (Parissi 1999) lors du passage d'un réacteur monopointe à un réacteur multipointes. Etant donné la distance importante (1 cm) entre les sites de décharge de nos électrodes, une interaction entre les charges d'espaces des décharges adjacentes semble à exclure. On peut noter que cette diminution de la puissance par site de décharge concerne tous les types d'alimentation électrique (impulsionnelle, bidirectionnelle et sinusoïdale). En l'état actuel de nos connaissances, aucune interprétation physique ne peut être apportée concernant ce phénomène.

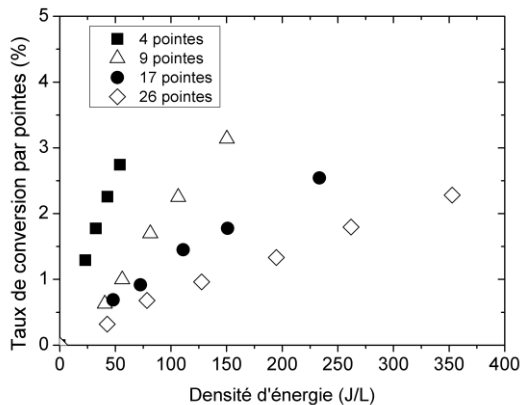


Figure 3-48 : Taux de conversion par pointe de l'éthanol pour différentes géométries d'électrodes (alimentation CIRTEM,  $f = 2$  kHz)

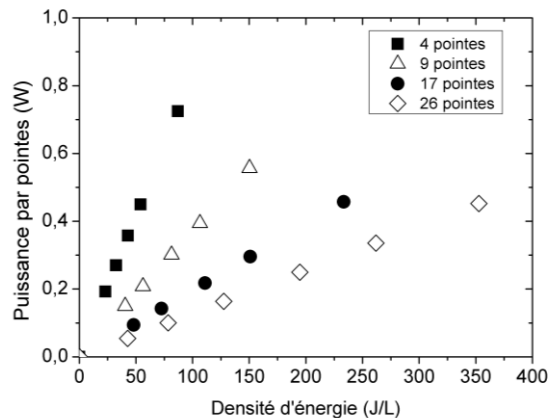


Figure 3-49 : Puissance électrique injectée par site de décharge en fonction de la densité d'énergie totale (alimentation CIRTEM,  $f = 2$  kHz)

La destruction par trou est directement reliée à la puissance dissipée par trou. Contrairement aux résultats obtenus pour la production d'ozone, la température n'a pas d'influence ici. Le fait que le taux de conversion par pointes soit directement relié à la puissance par pointes, indépendamment du nombre de pointes sur l'électrode, indique que la formation des sous-produits ne semble pas influencer le traitement du COV par la décharge suivante.

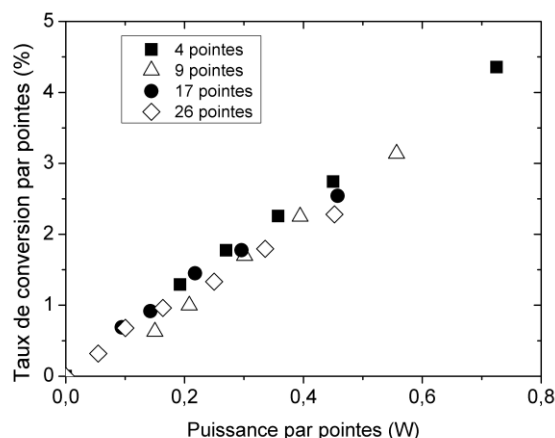


Figure 3-50 : Taux de conversion de l'éthanol par pointe en fonction de la puissance dissipée par pointe (alimentation CIRTEM,  $f = 2 \text{ kHz}$ )

La charge impulsionnelle est directement proportionnelle à la puissance. Pour une même puissance injectée, la charge impulsionnelle est légèrement supérieure pour une électrode possédant un faible nombre de pointes. Un écrantage des décharges entre elles pourrait expliquer la diminution de la charge impulsionnelle totale lorsque le nombre de décharges augmente.

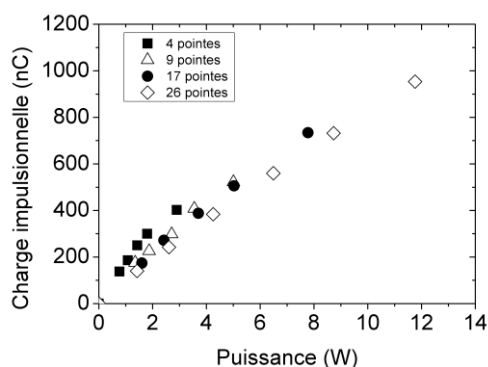


Figure 3-51 : Charge impulsionnelle vs puissance pour différentes géométries

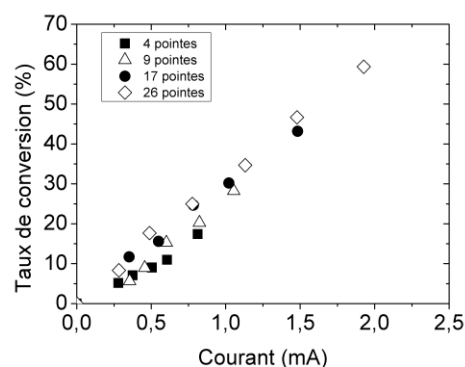


Figure 3-52 : Taux de conversion en fonction du courant moyen

L'influence mutuelle de deux streamers a été simulée et étudiée par Naidis (Naidis 1996) dans le cas d'une décharge couronne et par Xu (Xu et Kushner 1998) pour une décharge à barrière diélectrique. Les paramètres du streamer tels que sa vitesse de propagation, le champ électrique ou encore la densité électronique, vont être influencés par la présence d'un autre streamer à proximité. Deux streamers se propageant parallèlement à faible distance vont par exemple voir leur champ électrique local augmenter au niveau de la tête (Tardiveau,

Marode et Agneray 2002) mais diminuer au niveau du canal. La vitesse de propagation du streamer sera réduite par la présence d'un autre streamer. L'interaction sera d'autant plus forte que la distance entre les deux décharges sera faible. En présence d'une barrière diélectrique, le champ électrique moyen se trouve être plus faible lorsque les décharges sont situées à faible distance, du fait du dépôt de charge à la surface du diélectrique. La charge transférée sera réduite lorsque les décharges seront proches (Gibalov et Pietsch 2000) et la valeur du courant sera également moindre (Naidis 1996).

### 3.3.4 Distance inter-électrode

La modification de la distance inter-électrode est ici étudiée afin de généraliser les résultats précédents obtenus pour une distance pointe-diélectrique de 1 mm à des intervalles gazeux plus réduits. Trois configurations d'intervalle gazeux seront utilisées dans le cas du réacteur pointes-pointes : 1 mm, 0,5 mm et pointes au contact du diélectrique. La configuration dans laquelle la pointe vient au contact du diélectrique est particulièrement intéressante du fait de la suppression de la composante en volume de la décharge et de l'obtention d'une décharge de surface uniquement. Les décharges de surface sont indiquées comme étant plus efficaces pour la production d'espèces actives (Kozlov, et al. 2001), ce qui conduirait à des performances accrues pour la production d'ozone ou bien la conversion de COV (Allegraud 2008).

Pour les trois distances inter-électrode, la comparaison entre l'alimentation bidirectionnelle et l'alimentation impulsionnelle sera effectuée en prenant une nouvelle fois l'ozone comme marqueur de la réactivité chimique de la décharge. Les concentrations en ozone obtenues pour les différentes configurations sont tracées sur la Figure 3-53 en fonction de la puissance (débit : 2 L/min). Les résultats indiquent que, dans la gamme investiguée, la distance inter-électrode ne présente pas d'influence notable sur la production d'ozone. Dans la gamme de puissance explorée, on ne distingue pas de saturation de la production d'ozone mais une légère inflexion de la courbe semble apparaître pour une distance pointe-diélectrique de 1 mm, alors que la courbe reste parfaitement linéaire dans le cas d'une pointe au contact. L'échauffement du gaz apparaît donc supérieur dans le cas d'une décharge en volume avec distance inter-électrode élevée, par rapport à une décharge de surface. Une seconde conclusion apportée par les résultats de la Figure 3-53 est l'absence d'influence de la distance inter-électrode sur l'obtention d'une production équivalente d'ozone, quelle que soit l'alimentation électrique utilisée.

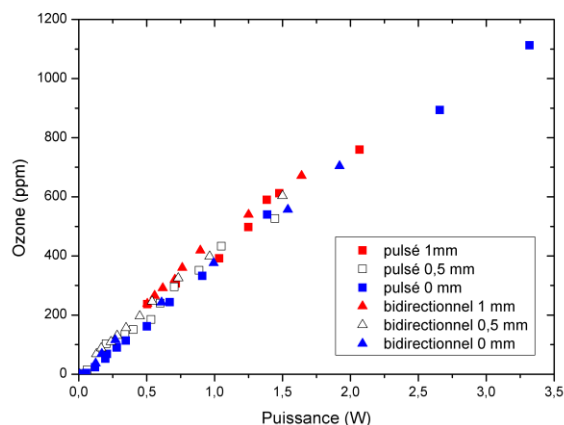


Figure 3-53 : Production d'ozone dans le réacteur pointes-pointes pour différentes distances inter-électrode. Débit : 2 L/min

### 3.3.5 Conclusion

Dans la perspective d'une amélioration de l'efficacité énergétique du procédé de conversion de COV par plasma non-thermique, une étude a été menée sur le mode de dépôt de l'énergie électrique dans la décharge qui peut être modifié aussi bien dans le temps que dans l'espace inter-électrodes.

L'étude de la dynamique du dépôt d'énergie (dépendance temporelle et valeur de champ électrique imposé) consiste à comparer, pour une même puissance électrique dissipée dans la décharge, les performances obtenues par utilisation d'une alimentation électrique impulsionnelle à front de montée en tension rapide (de l'ordre du kV/ns) sur une durée plus ou moins longue (200 ns - 800 ns) et d'une alimentation électrique à front de montée en tension plus lent (kV/ $\mu$ s voire kV/ms). Ce choix d'alimentation électrique, permet dans le cas d'un front de montée en tension rapide, d'observer un claquage du gaz inter-électrode pour une valeur de tension, et donc de champ électrique, plus élevée. Malgré l'augmentation du champ électrique imposé lors de l'utilisation d'un signal de tension impulsionnel, la réactivité chimique de la décharge, étudiée par l'intermédiaire soit de la production d'ozone, soit de la conversion d'un COV, n'apparaît pas significativement modifiée. Ce résultat a été obtenu sur deux réacteurs DBD de géométries différentes : l'une multi-pointes pour laquelle le nombre et la localisation des décharges sont imposés par la géométrie, l'autre cylindre-cylindre pour laquelle le nombre et la localisation des décharges dépendent de l'amplitude et de la fréquence du signal de tension, ainsi que de paramètres aérauliques (vitesse de passage influant sur l'évacuation de charge d'espace). Ces expériences semblent attester du fait que la production d'espèces actives semble indépendante du champ électrique externe lors du claquage. Le fait que la plupart des processus de création d'espèces se situent dans la tête

du streamer dont la valeur du champ électrique local ne dépend uniquement que des paramètres du gaz et non du champ externe, est une explication plausible.

L'influence de la modification du mode de dépôt d'énergie dans l'espace a également été étudiée par l'intermédiaire d'une modification des électrodes du réacteur multi-pointes. Il a été observé qu'une même puissance électrique dissipée conduisait à la même réactivité chimique dans la décharge, que l'énergie soit déposée sur un nombre de sites de décharges plus ou moins élevé. La répartition spatiale des décharges peut toutefois avoir une influence sur la thermique du réacteur puisque l'énergie déposée par unité de surface sera modifiée et donc par là-même l'évacuation de la chaleur par les électrodes ou par les parois du réacteur. Cet effet est particulièrement visible pour la production d'ozone, fortement dépendante de la température du milieu réactionnel.

On peut donc en conclure que la densité d'énergie déposée dans la décharge constitue le paramètre clé concernant l'application de dépollution d'un effluent gazeux par plasma froid, dans le cas d'une décharge obtenue dans un réacteur DBD.



## Chapitre 4

# Etude de la conversion de COV par plasma froid et analyse des sous-produits

### 4.1 Etude de la décomposition de trois molécules : acétone, éthanol et méthyléthylcétone

L'étude suivante porte sur une comparaison de la décomposition de trois COV : l'éthanol, l'acétone et la méthyléthylcétone (MEK). L'éthanol est une molécule de la famille des alcools, de formule  $C_2H_5OH$  ; l'acétone ( $C_3H_6O$ ) et la méthyléthylcétone ( $C_4H_8O$ ) sont des molécules de la famille de cétones. Les expérimentations sont réalisées avec un flux d'air sec chargé en COV dans des concentrations comprises entre 200 et 500 ppm. L'alimentation électrique bidirectionnelle sera utilisée comme source d'excitation de la décharge.

#### 4.1.1 Conversion par décharge

La comparaison des taux de conversion de trois COV (éthanol, acétone et MEK) sur la Figure 4-1 montre que l'éthanol est le composé le plus facile à éliminer. Le tracé du taux d'élimination en fonction de la densité d'énergie permet de déterminer le paramètre  $\beta$ . En admettant l'approximation d'une réaction d'ordre 1, le paramètre  $\beta$  peut être déterminé en traçant la courbe de la densité d'énergie en fonction de  $-\ln([X]/[X_0])$ , X étant la



concentration résiduelle du COV en sortie de réacteur et  $X_0$  sa concentration en entrée de réacteur. Le paramètre  $\beta$  peut alors être calculé par la pente de l'approximation linéaire passant par l'origine, pour chaque molécule. Dans le cas de l'éthanol,  $\beta = 160$  J/L. L'acétone présente un  $\beta$  de 350 J/L tandis que la méthyléthylcétone avec  $\beta = 480$  J/L est le composé le plus difficile à éliminer parmi ceux étudiés ici. La concentration initiale en polluant est de 300 ppm environ et le débit d'air est fixé à 2 L/min. L'énergie déposée dans le gaz est accrue en augmentant l'amplitude du signal de tension alors que la fréquence est fixée à 1500 Hz.

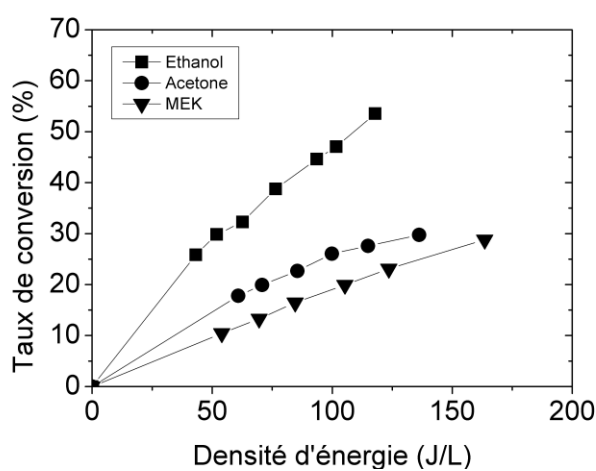


Figure 4-1 : Taux de conversion de l'éthanol, de la MEK et de l'acétone (débit : 2 L/min, alimentation bidirectionnelle)

Le taux de décomposition plus élevé de l'éthanol, par rapport à celui des cétones est un élément couramment retrouvé dans la littérature où les molécules de type alcool sont souvent décrites comme faciles à éliminer.

La difficulté de destruction/élimination d'une molécule peut se traduire par le coût énergétique pour détruire une molécule (en eV/molécule). La Figure 4-2 permet de visualiser ce coût énergétique, comparé pour les trois molécules-cibles en fonction de la densité d'énergie. Le coût énergétique correspond à l'énergie dépensée pour la décomposition d'une molécule polluante. Le coût énergétique le plus élevé est obtenu pour la MEK tandis que le coût le plus faible est obtenu pour l'éthanol. Le coût énergétique a tendance à augmenter à mesure que la densité d'énergie augmente (i.e. que le taux de conversion augmente).

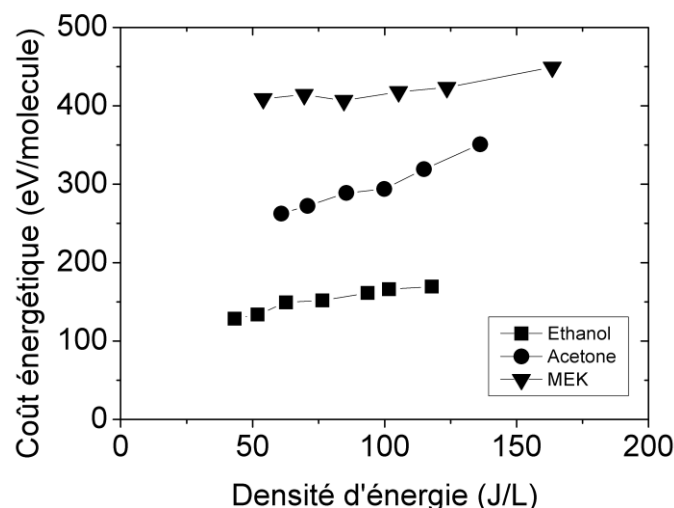


Figure 4-2 : Coût énergétique de l'éthanol, de la MEK et de l'acétone (débit : 2 L/min, alimentation bidirectionnelle)

La décomposition d'une molécule cible est un critère important puisqu'il constitue l'objectif du procédé mais, lorsqu'elle est uniquement partielle, elle mène à la formation de sous-produits. Le produit final de réaction est le  $\text{CO}_2$  dont la formation doit être favorisée alors que le CO est un composé intermédiaire. L'analyse de la sélectivité du procédé en  $\text{CO}_2$  ou en CO permet d'obtenir des informations sur l'avancement du processus d'oxydation de la molécule lors de la décharge. Les concentrations en  $\text{CO}_2$  et CO en sortie du réacteur sont données en Figure 4-3 et Figure 4-4. Les concentrations de  $\text{CO}_2$  et de CO les plus élevées sont obtenues lors du traitement de la MEK. On remarque en revanche que la production de  $\text{CO}_2$  est plus importante pour l'éthanol que pour l'acétone alors que celle de CO est plus importante pour l'acétone que pour l'éthanol. Étant donné que les trois molécules étudiées présentent un nombre d'atomes de carbone différent, la comparaison des valeurs de concentration brutes ne permet pas de connaître la propension d'une molécule à se décomposer entièrement. Les concentrations de ces sous-produits augmentent linéairement avec la densité d'énergie, ce qui lie directement la production de CO et  $\text{CO}_2$  à la destruction des polluants, qui est elle aussi approximativement linéaire en fonction de la densité d'énergie.

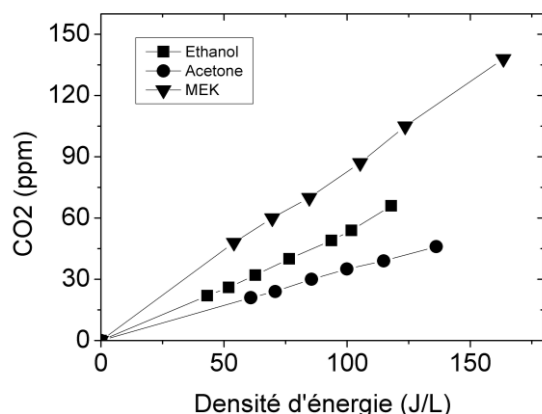


Figure 4-3 : Concentration en CO<sub>2</sub> lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

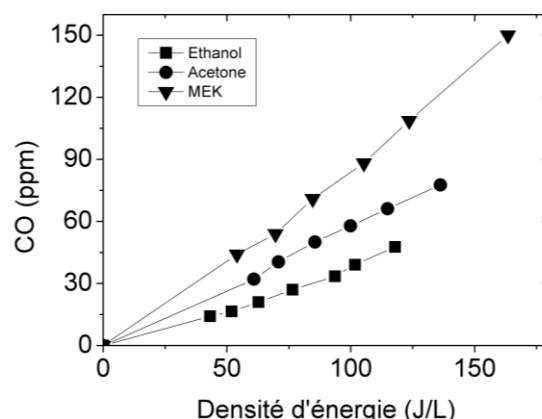


Figure 4-4 : Concentration en CO lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

La sélectivité en CO<sub>2</sub> et CO permet de quantifier le pourcentage d'atomes de carbone se trouvant sous forme de CO<sub>2</sub> ou CO parmi tous ceux issus de la décomposition de la molécule. La sélectivité tient ainsi compte du taux de conversion et du nombre de carbones composant la molécule initiale.

$$\text{Sélectivité CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2]}{\text{nombre C} \times ([\text{X0}] - [\text{X}])}$$

$$\text{Sélectivité CO} = \frac{[\text{CO}]}{\text{nombre C} \times ([\text{X0}] - [\text{X}])}$$

X étant la concentration résiduelle du COV en sortie de réacteur et X0 sa concentration en entrée de réacteur.

La Figure 4-5 représente la sélectivité en CO<sub>2</sub> pour les trois molécules cibles en fonction de la densité d'énergie. La sélectivité la plus élevée est obtenue avec la MEK (35 %) alors que les sélectivités respectives de l'éthanol et de l'acétone sont de 15 et 13 % pour une densité d'énergie de 100 J/L.

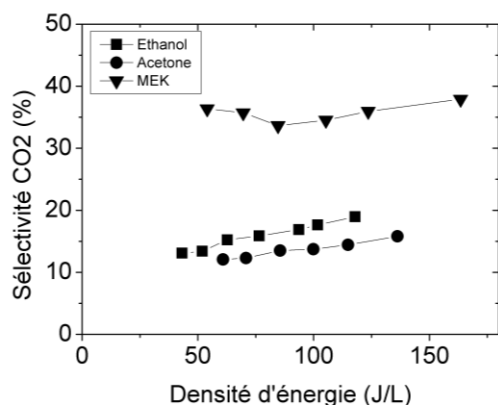


Figure 4-5 : Sélectivité en CO<sub>2</sub> lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

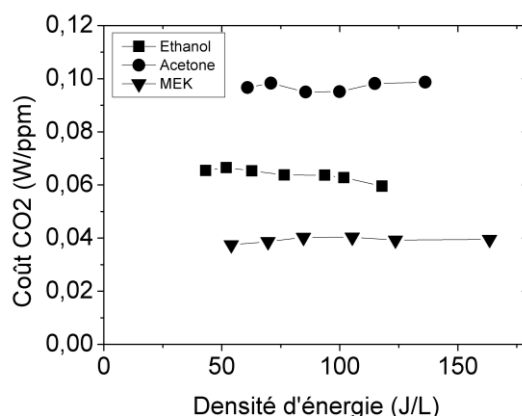


Figure 4-6 : Coût énergétique de la formation d'une molécule de CO<sub>2</sub>

La MEK éliminée sera plus facilement convertie en CO<sub>2</sub> que les deux autres polluants. Le tracé du coût de la production d'une molécule de CO<sub>2</sub> en fonction de la densité d'énergie (Figure 4-6) montre que celui-ci est constant lorsque la densité d'énergie augmente. Le coût de destruction du COV augmentant à mesure que l'énergie déposée dans le gaz augmente alors que le coût de la production de CO<sub>2</sub> reste stable, cela semble indiquer que la formation de sous-produits est responsable de ce comportement. Plus le taux d'élimination de la molécule est élevé, plus il sera créé de sous-produits stables partiellement oxydés. Or si le traitement des sous-produits conduit plus facilement à la formation de CO<sub>2</sub> que le traitement de la molécule cible initiale, le coût final de production d'une molécule de CO<sub>2</sub> sera stable.

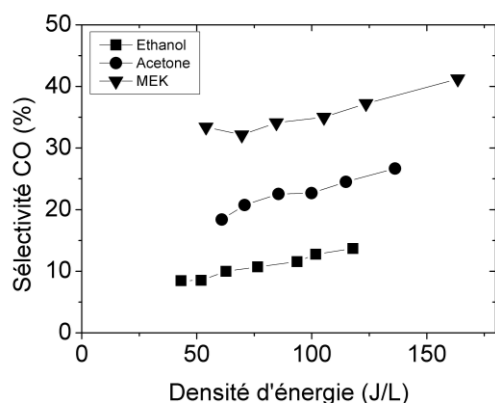


Figure 4-7 : Sélectivité en CO lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

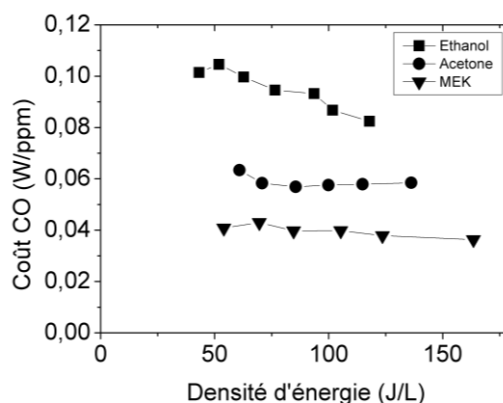


Figure 4-8 : Coût énergétique de la formation d'une molécule de CO

La sélectivité en  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}_x = \text{CO} + \text{CO}_2$ ) permet d'évaluer par différence la part de sous-produits autres que  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  dans l'effluent de sortie du réacteur. La sélectivité de la MEK est très élevée, avec plus de 70 % du carbone converti retrouvé sous forme de  $\text{CO}_x$ . La sélectivité de l'éthanol et de l'acétone en  $\text{CO}_x$  est en revanche particulièrement basse. L'éthanol, qui a un taux de conversion relativement élevé mais une sélectivité en  $\text{CO}_x$  faible, produira de nombreux sous-produits intermédiaires. Ils devront être traités dans la décharge (en augmentant le temps de résidence) ou bien dans un dispositif annexe couplé au réacteur plasma (e.g. catalyseur). L'éthanol, qui possède une sélectivité en  $\text{CO}_x$  faible, présente en revanche l'avantage d'avoir un pourcentage de  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  élevé, ce qui indique que la majorité des  $\text{CO}_x$  en sortie se retrouvera sous forme de  $\text{CO}_2$  plutôt que de  $\text{CO}$ . La MEK présente une certaine égalité dans la production de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  alors que l'acétone aura tendance à produire plus de  $\text{CO}$  que de  $\text{CO}_2$ . La sélectivité en  $\text{CO}_x$  va avoir tendance à augmenter avec la densité d'énergie (puisque résultant des sélectivités en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ ) mais le taux de  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  va en revanche rester stable, voire légèrement diminuer, ce qui indique que l'accroissement de la sélectivité en  $\text{CO}_2$  avec la densité d'énergie est moins fort que l'augmentation de la sélectivité en  $\text{CO}$ .

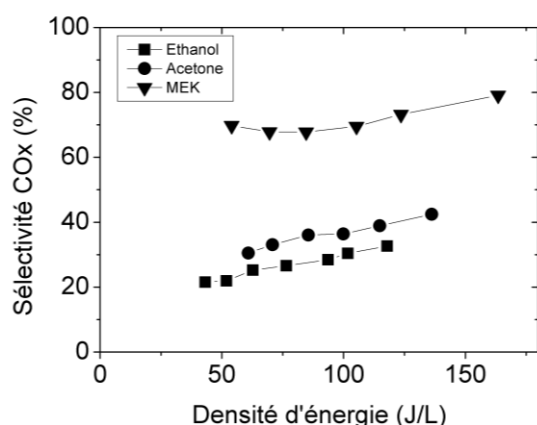


Figure 4-9 : Sélectivité en  $\text{CO}_x$  lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

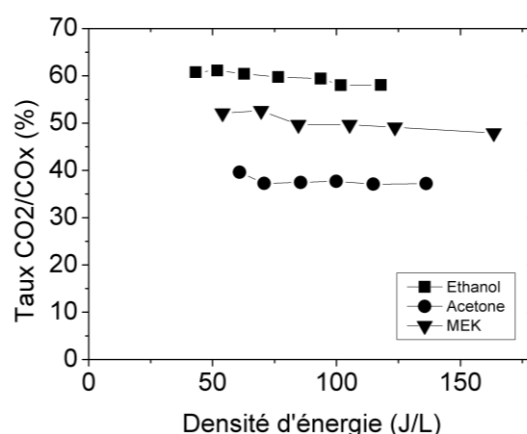


Figure 4-10 : Sélectivité relative en  $\text{CO}_2$  par rapport à la production totale d'oxyde de carbone

#### 4.1.2 Influence de la concentration initiale

Outre le type de molécule cible considéré, la concentration initiale en polluant est le second paramètre à prendre en compte (avec le débit total à traiter) dans l'établissement de l'efficacité de traitement d'un système de dépollution. Le niveau de concentration en polluant pouvant fortement varier suivant les cycles de fonctionnement de certains procédés dans l'industrie, il est utile de connaître l'influence de la charge en polluant sur l'efficacité du traitement plasma. La partie suivante présente les variations des grandeurs précédemment étudiées, en fonction de la concentration initiale en polluant. La puissance injectée dans la décharge ainsi que le débit sont conservés constants, soit une densité d'énergie fixée à 80 J/L pour un débit de 2 L/min.

Comme attendu, pour une même énergie déposée par unité de volume, le taux de conversion des COV va diminuer à mesure que leur concentration d'entrée augmente (Figure 4-11). Le nombre de molécules traitées par la décharge augmente, mais ramené à la concentration initiale, le pourcentage de molécules converties diminue.

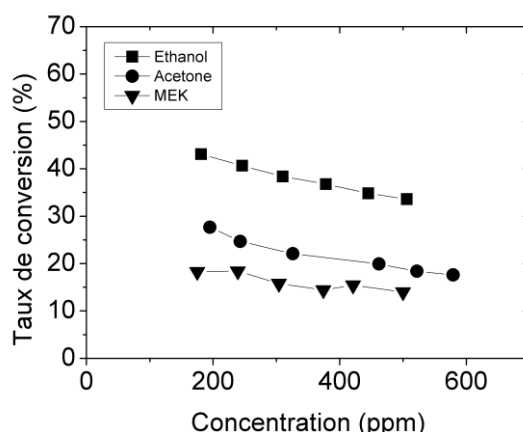


Figure 4-11 : Taux de conversion de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK en fonction de la concentration initiale (densité d'énergie : 80 J/L, débit : 2 L/min)

Bien que le taux de conversion diminue, le coût énergétique de la conversion d'une molécule diminue également à mesure que la concentration initiale augmente (Figure 4-12). La baisse du coût énergétique d'élimination de la molécule-cible peut être interprétée comme issue d'une probabilité d'interaction plus forte entre le polluant et les espèces radicalaires ou excitées responsables de la conversion. Un système fonctionnant avec une concentration initiale en polluant élevée aura donc une performance de conversion moindre mais avec une efficacité plus importante.

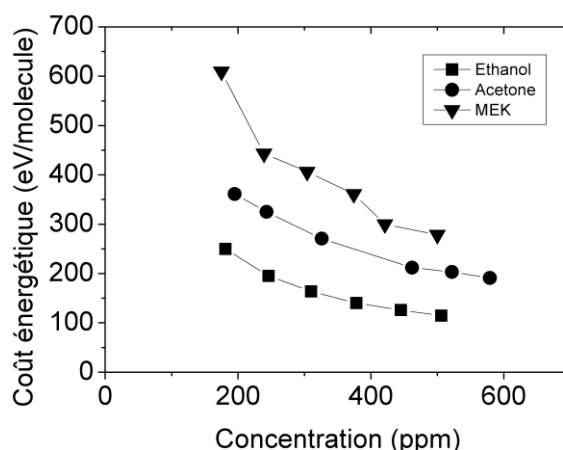


Figure 4-12 : Coût énergétique de conversion de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK en fonction de la concentration initiale (densité d'énergie : 80 J/L, débit : 2 L/min)

En valeur absolue, les concentrations de CO et de CO<sub>2</sub> augmentent linéairement avec la concentration initiale (Figure 4-13 et Figure 4-14). Comme indiqué précédemment, la MEK est plus aisément convertie en CO<sub>2</sub> et en CO que l'acétone et l'éthanol.

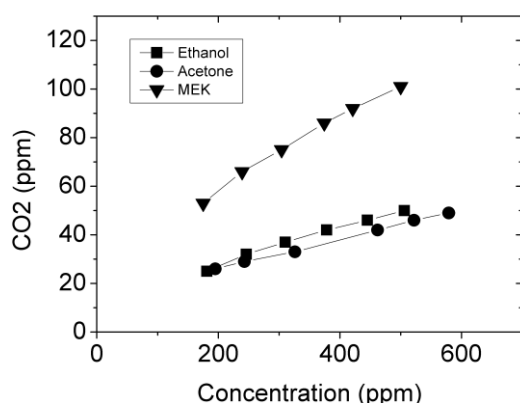


Figure 4-13 : Concentration en CO<sub>2</sub> en sortie de réacteur lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

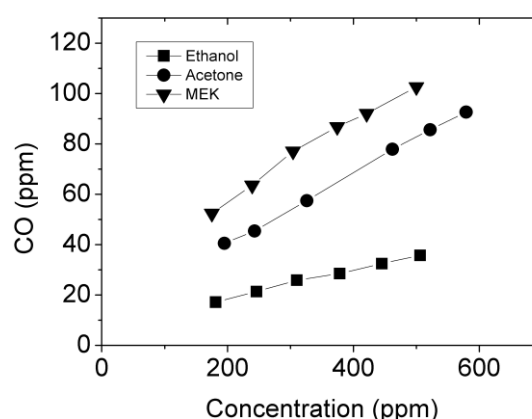


Figure 4-14 : Concentration en CO en sortie de réacteur lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

La sélectivité en CO<sub>2</sub> ainsi que le coût de production d'une molécule de CO<sub>2</sub> sont donnés sur les Figures 4-15 et 4-16. La sélectivité en CO<sub>2</sub> reste plutôt stable, voire a tendance à diminuer avec l'augmentation de la concentration initiale. Le coût de production de la molécule de CO<sub>2</sub> diminue en revanche nettement. La proportion de molécules de COV converties en CO<sub>2</sub> n'ayant pas changé, la diminution du coût de la molécule de CO<sub>2</sub> provient

uniquement de la baisse du coût énergétique de conversion du COV. La cinétique reste inchangée.

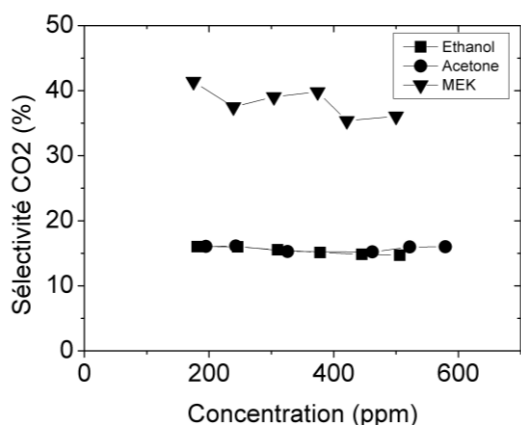


Figure 4-15 : Sélectivité en  $\text{CO}_2$  en sortie de réacteur lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

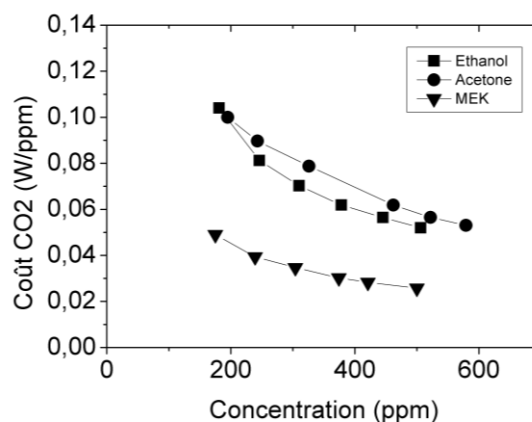


Figure 4-16 : Coût de production d'une molécule de  $\text{CO}_2$  en sortie de réacteur lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

La sélectivité et le coût de production de la molécule de CO montrent le même type de comportement que celui du  $\text{CO}_2$ . La sélectivité reste stable alors que le coût de production de la molécule de CO diminue lorsque la concentration initiale en polluant augmente.

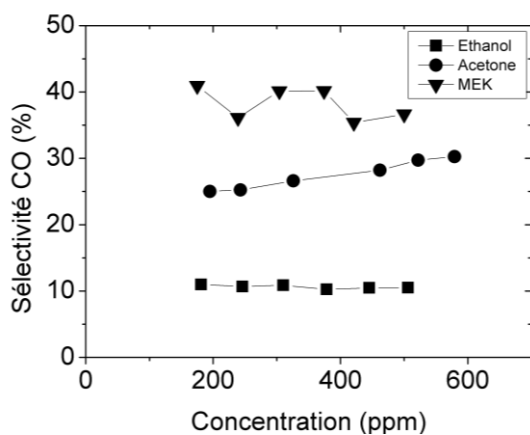


Figure 4-17 : Sélectivité en CO en sortie de réacteur lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

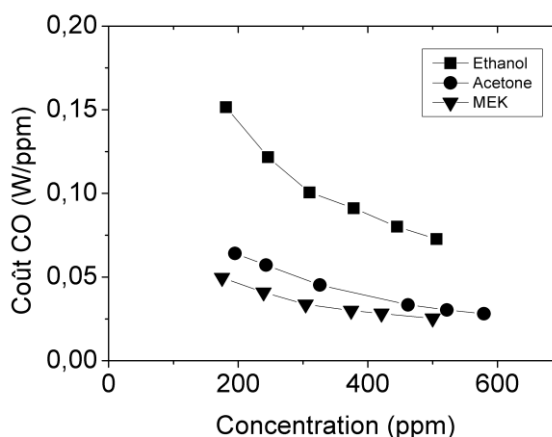


Figure 4-18 : Coût de production d'une molécule de CO en sortie de réacteur lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK



Les sélectivités en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  restant stables avec l'augmentation de la concentration initiale, la sélectivité totale en  $\text{CO}_x$  est donc constante sur la gamme de concentration étudiée. Le taux relatif de conversion en  $\text{CO}_2$  par rapport à la production de  $\text{CO}_x$  est également stable.

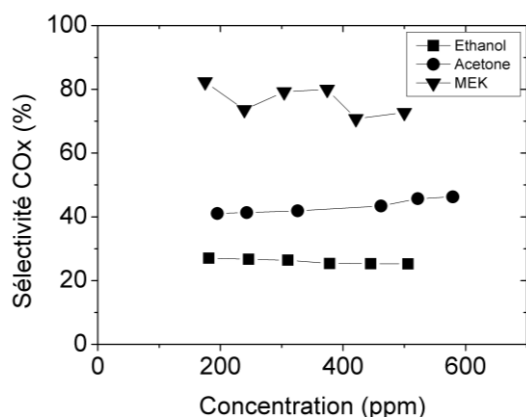


Figure 4-19 : Sélectivité en  $\text{CO}_x$  en sortie de réacteur lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

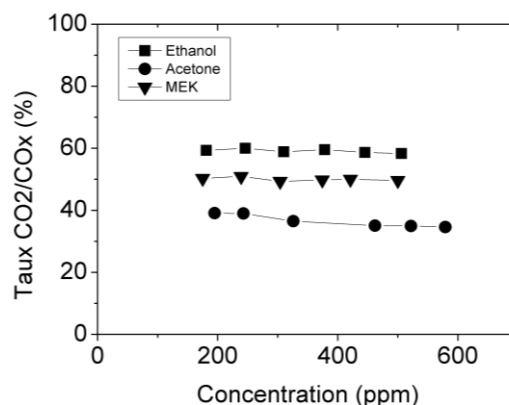


Figure 4-20 : Taux relatif de production de  $\text{CO}_2$  en sortie de réacteur lors du traitement de l'éthanol, de l'acétone et de la MEK

L'augmentation de la concentration initiale n'influe pas véritablement sur la cinétique de destruction car les sélectivités en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  ne sont pas modifiées alors que c'est le cas lorsque la densité d'énergie augmente. Lorsque l'énergie injectée dans la décharge est augmentée, la production de radicaux et d'espèces actives augmente également, ce qui influence la cinétique chimique subséquente. Une modification de la concentration initiale dans la gamme explorée au cours de ce travail n'influe pas sur la production d'espèces actives.

#### 4.1.3 Sous-produits

Une oxydation incomplète va entraîner la formation de produits partiellement oxydés ; les produits de décharge dans l'air sont également à prendre en compte. Ces espèces gazeuses peuvent donc être des molécules organiques ou non ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ). L'analyse qualitative et quantitative des sous-produits est réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par chromatographie en phase gazeuse (GC).

#### 4.1.3.1 Acétone

Le spectre d'absorption FTIR de l'acétone présenté en Figure 4-21 montre quatre bandes d'absorption principales. La bande correspondant à la vibration de déformation de  $\text{CH}_3$  proche de  $1300\text{ cm}^{-1}$  présente le désavantage de se trouver dans une zone où peuvent apparaître certains sous-produits.

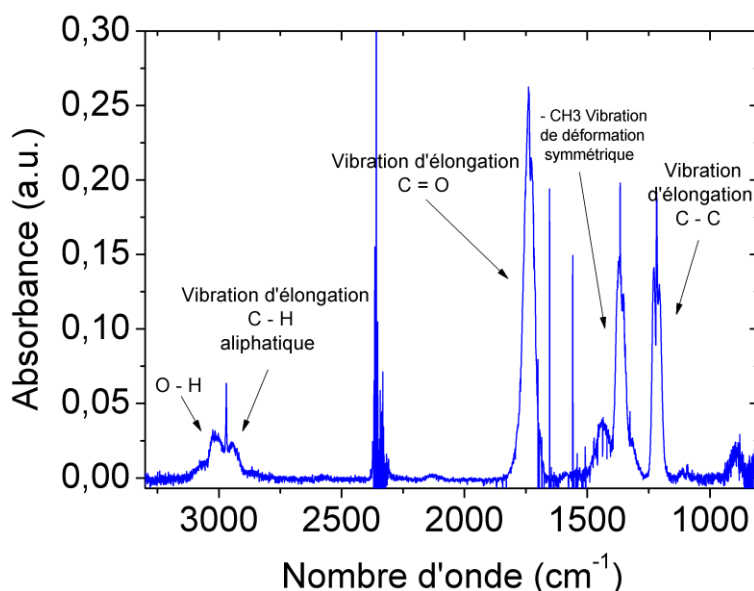


Figure 4-21 : Spectre infrarouge de l'acétone

Le spectre infrarouge de l'effluent en sortie de réacteur après traitement de l'acétone à faible puissance permet de voir la formation de formaldéhyde ( $\text{HCHO}$ ) et de nitrate de peroxyacétyle ( $\text{PAN} : \text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_5$ ) dans la décharge, en plus du  $\text{CO}$  et du  $\text{CO}_2$ .

La plupart des études portant sur l'oxydation de l'acétone trouvées dans la littérature sont des études portant sur la photocatalyse. Une analyse assez complète des sous-produits formés dans un réacteur photo-catalytique a été réalisée par Vincent et al. (Vincent, Marquaire et Zahraa 2008). Les auteurs obtiennent majoritairement, en sortie de réacteur, de l'alcool diacétone de formule  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , de l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), de l'acétaldéhyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) et de la MEK. Une étude menée par Coronado et al. (Coronado, et al. 2003), également sur la photo-oxydation de l'acétone, laisse apparaître la production d'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ). Dans notre cas, l'acide formique n'a pu être détecté.

La Figure 4-22 représente des spectres IR lors du traitement de l'acétone, pour une densité d'énergie de  $120\text{ J/L}$ . Le traitement de l'acétone est ici particulièrement important. L'acide formique n'est toujours pas détecté formellement, le PAN n'est plus visible ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ) et l'ozone ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ) a considérablement diminué à cause de l'augmentation de la

température; pour les mêmes raisons,  $\text{NO}_2$  peut être détecté. Le formaldéhyde a diminué et un composé non identifié apparaît à  $2577 \text{ cm}^{-1}$ .

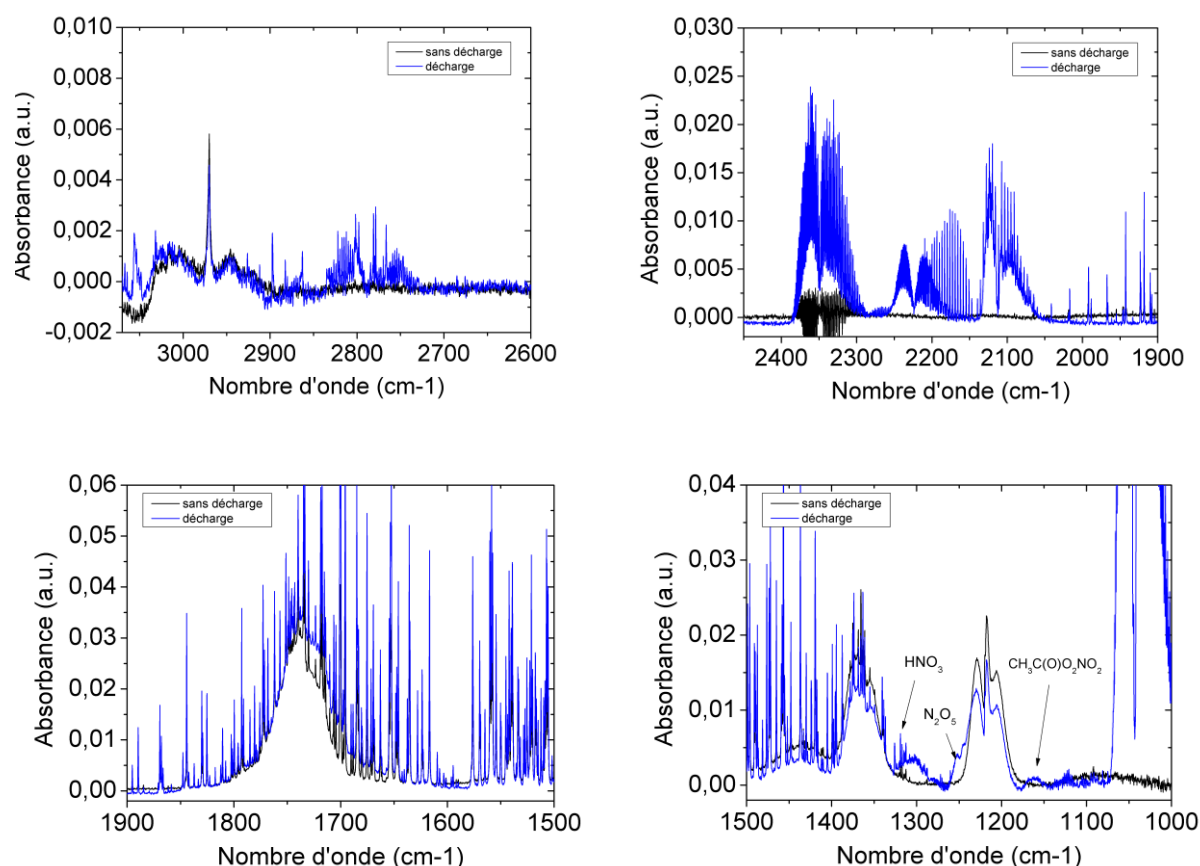


Figure 4-22: Spectres infrarouge de l'effluent lors du traitement de l'acétone

Ainsi, les espèces détectées sont sensiblement similaires à celles détectées lors du traitement de l'acétone par photo-catalyse ce qui offre la possibilité d'exploiter en partie l'abondante littérature sur le traitement de COV par photocatalyse.

#### 4.1.3.2 Méthyléthylcétone

Le spectre infrarouge de l'effluent en sortie de réacteur pour le traitement de la MEK (Figure 4-24) montre la présence du formaldéhyde ; de l'acétaldéhyde est aussi détecté, ainsi que de l'acide formique. Un pic non identifié apparaît à  $1291 \text{ cm}^{-1}$  (ce pic est également présent dans les spectres d'effluent de l'éthanol et de l'acétone) ainsi que deux petits pics à  $1081 \text{ cm}^{-1}$  et  $1074 \text{ cm}^{-1}$ . Une analyse par chromatographie a permis en outre de détecter l'acétone, l'acétaldéhyde ainsi que le propionaldéhyde (isomère de l'acétone) comme sous-produits (Figure 4-23).

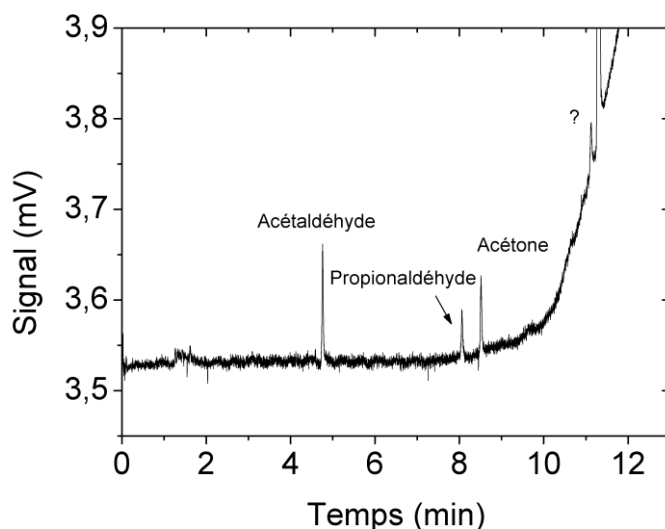


Figure 4-23 : Chromatogramme obtenu lors du traitement de la MEK

L'oxydation de la MEK a principalement été étudiée par le passé en photocatalyse. Les sous-produits que nous détectons sont semblables à ceux obtenus par Vincent et al. (Vincent, et al. 2007) pour l'élimination de la MEK dans un réacteur photo-catalytique. Les auteurs proposent un mécanisme cinétique de conversion de la MEK initié par la formation d'un radical alkyle (H-abstraction). Celui-ci peut ensuite se décomposer par scission  $\beta$  de la liaison C-C, qui est particulièrement privilégiée à faible température puisque la liaison C-C possède une énergie de liaison ( $85 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) inférieure à celle de la liaison C-H ( $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). La cassure de la liaison C-C peut aussi conduire à la production d'acide propionique ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ), d'acide acétique, d'acétone et d'acétaldéhyde. Le formiate de méthyle ( $\text{HCOOCH}_3$ ) et le méthanol ont aussi été obtenus au cours des expériences de photocatalyse recensées dans la littérature (Chum, et al. 1983) (Raillard, et al. 2004).

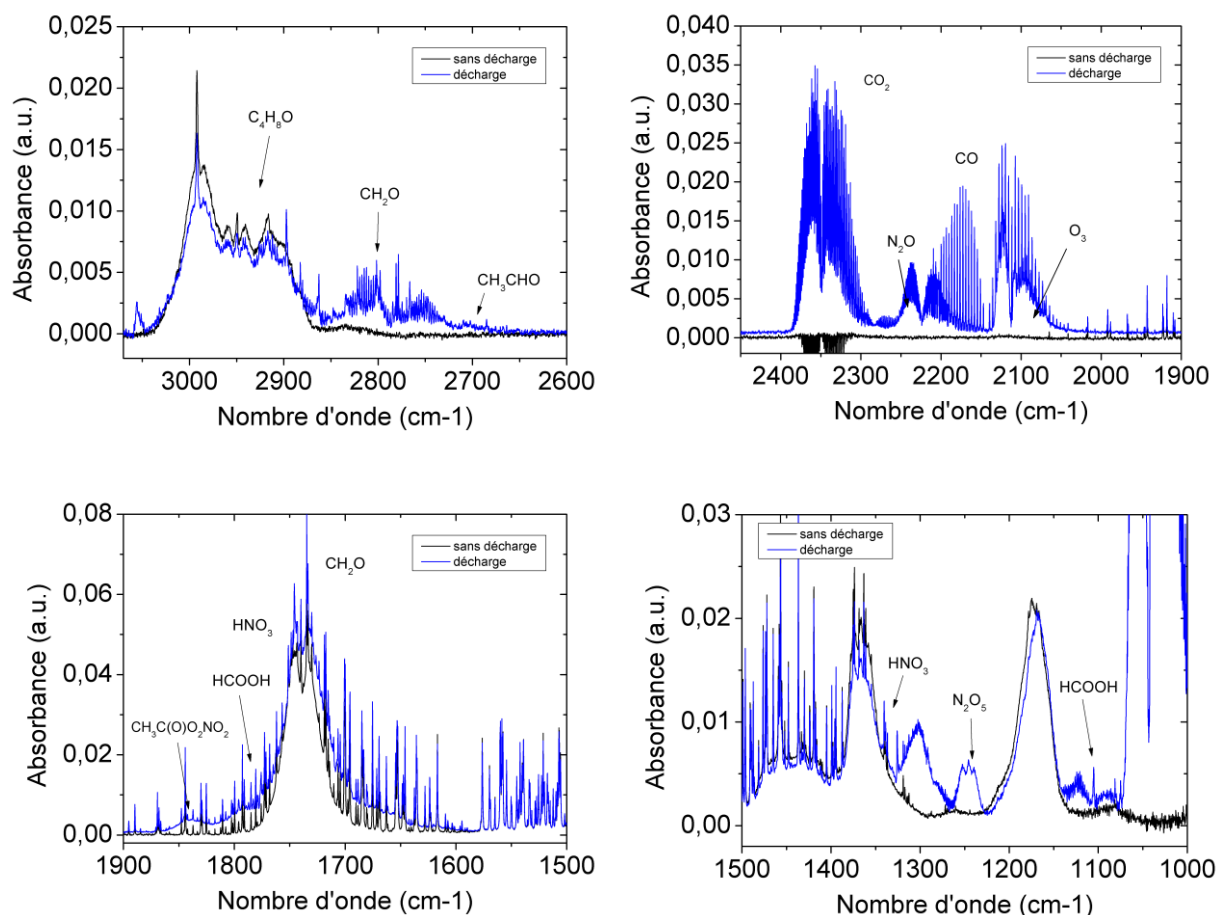


Figure 4-24 : Spectres infrarouge lors du traitement de la MEK

#### 4.1.3.3 Ethanol

L'analyse des sous-produits issus du traitement de l'éthanol laisse apparaître dans la décharge, la formation de formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) d'acétaldéhyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), d'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) ainsi que des composés azotés dont le plus important semble être le nitrate de peroxyacétyle (PAN) de formule  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_5$ . Le PAN est un polluant atmosphérique issu de l'oxydation de l'acétaldéhyde et dont des concentrations importantes peuvent être mesurées dans l'air, dans des zones de forte utilisation de véhicules fonctionnant avec des carburants à base d'éthanol (Tanner, et al. 1988). La formation de ce polluant est fortement dépendante de la température car, en présence de concentration de NO élevée, sa formation est supprimée, la réaction finale de formation du PAN faisant intervenir  $\text{NO}_2$ .

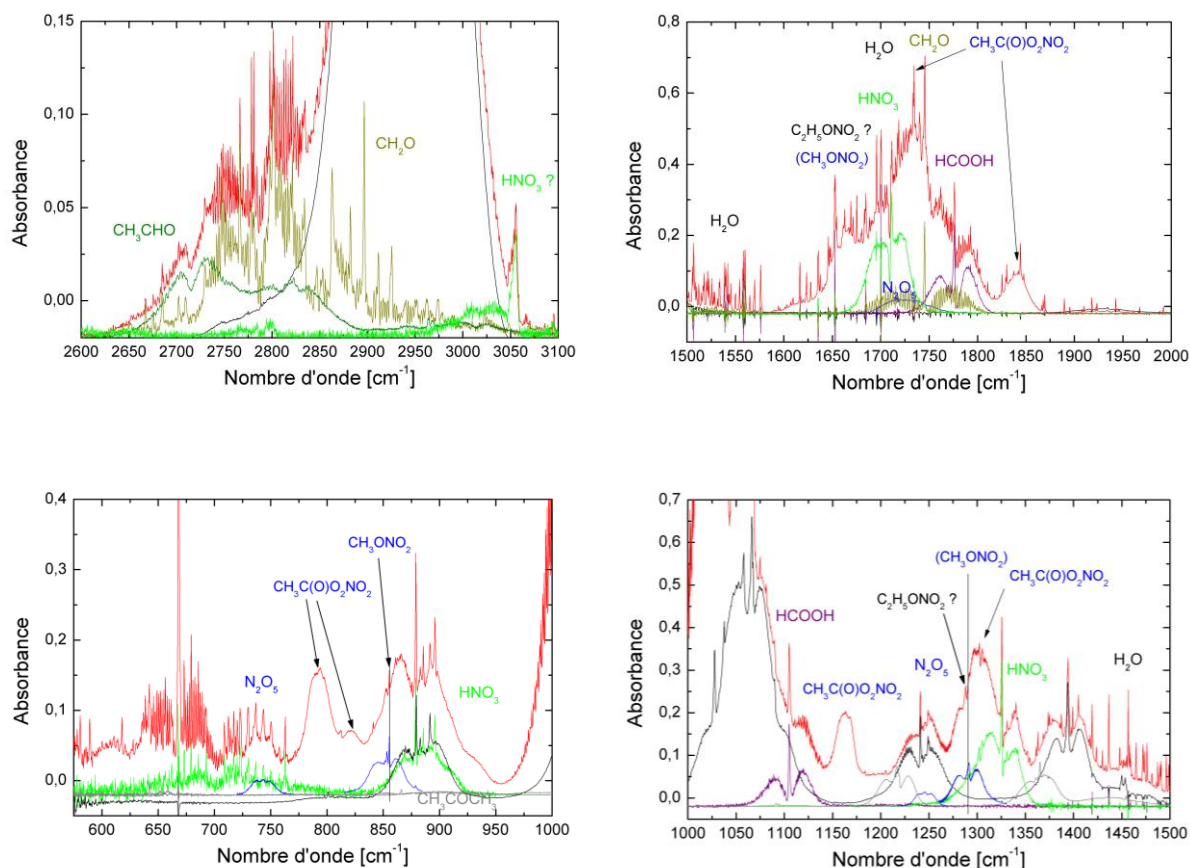


Figure 4-25 : Spectres infrarouge lors du traitement de l'éthanol

L'acétaldéhyde constitue le sous-produit majoritaire de traitement par la décharge de l'éthanol. La concentration en formaldéhyde est assez faible d'après notre quantification par chromatographie gazeuse. Comme pour les autres molécules étudiées, une part abondante de la littérature sur les réactions d'oxydation de l'éthanol concerne le domaine de la photocatalyse. Une étude menée par Sauer et Ollis (Sauer et Ollis 1996) a permis d'identifier l'acétaldéhyde et à un degré moindre le formaldéhyde, l'acide formique et l'acide acétique comme espèces intermédiaires lors de l'oxydation de l'éthanol.

#### 4.2 Modélisation de la cinétique chimique de la conversion de l'éthanol

La conversion de polluants atmosphériques dans un plasma non-thermique est un processus physico-chimique complexe et malgré les nombreuses études menées sur le sujet, de multiples zones d'ombre persistent. En vue d'obtenir une compréhension approfondie des

phénomènes, un travail de modélisation physique, chimique, voire les deux à la fois, peut être entrepris. La modélisation du streamer constitue une étape importante dans la description des phénomènes physiques régissant le claquage du gaz. Une modélisation de la production d'espèces par la décharge est également possible par résolution de l'équation de Boltzmann. Enfin, la modélisation de la cinétique chimique dans la décharge permet de prédire les espèces produites lors de la phase de réactions chimiques. Les phases de modélisation de la production d'espèces (atomiques, excitées, ioniques) et de leur cinétique chimique sont souvent réalisées de concert. Dans cette partie, une modélisation de la cinétique de conversion de l'éthanol par la décharge et l'établissement d'un schéma réactionnel est réalisé, en collaboration avec L. Magne et N. Blin-Simiand de l'équipe DIREBIO du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP) d'Orsay, en utilisant le code L0DKiS (L0DKiS : Looped 0D Kinetic Solver (version 1)) (Blin-Simiand, Pasquiers, et al. 2010).

#### 4.2.1 Présentation du modèle

L'analyse des sous-produits de décharge lors du traitement de l'éthanol a permis de détecter principalement de l'acétaldéhyde, du formaldéhyde et de l'acide formique comme sous-produits carbonés. Une modélisation de la cinétique d'oxydation de l'éthanol à température ambiante ( $\sim 300$  °K) permet de déterminer les différents chemins chimiques amenant à la formation des sous-produits. Ce type de modélisation offre l'occasion d'approfondir la connaissance du mécanisme chimique de conversion de l'éthanol par le plasma.

La modélisation présentée ici est une modélisation purement cinétique chimique de l'oxydation. Les processus physiques tels que la création d'espèces actives dans la décharge par collisions électroniques et la création d'espèces excitées (ex :  $N_2$  excité ou  $O_2$  excité) ne sont pas modélisés car cela nécessiterait la résolution préalable de l'équation de Boltzmann, ce qui n'est pas prévu dans le cadre de ce travail. La résolution de l'équation de Boltzmann présente à l'heure actuelle peu de difficulté étant donné la disponibilité d'un certain nombre de logiciels permettant sa résolution numérique, comme BOLSIG+ (Hagelaar et Pitchford 2005) ou ELENDIF (Morgan et Penetrante 1990). La difficulté réside dans le choix du champ électrique réduit à considérer, notamment lors de la création de décharge en champ fortement inhomogène (géométrie pointe) ainsi que dans la connaissance de certaines données de section efficace.

Le code de modélisation cinétique utilisé, L0DKiS, développé au LPGP et mis à ma disposition, est un code 0D permettant la simulation d'un mécanisme d'oxydation d'une

molécule à partir des différentes espèces et réactions chimiques entrées dans le code. Dans notre cas, ce code sera appliqué à la cinétique d'oxydation de l'éthanol et de ses sous-produits.

La production d'espèces actives a lieu dans les filaments de décharge. L'approche du modèle est de ne pas considérer chaque filament de manière indépendante mais d'estimer que la décharge est homogène sur la longueur active d'électrode. Un volume élémentaire de gaz va, lors de son passage dans le réacteur, subir un nombre de décharges qui va dépendre du volume actif de la décharge, du débit de gaz et de la fréquence du signal d'alimentation. La longueur de la décharge est prise comme étant égale à 17 cm (longueur entre la première et la dernière pointe) donnant un volume actif de décharge égal à 17,34 cm<sup>3</sup>. Le nombre de décharges correspond au rapport entre le temps de résidence dans la zone active et la période du signal. Les équations cinétiques sont résolues numériquement sur un nombre d'itérations correspondant au nombre de décharges vues par une portion du gaz lors de son passage dans le réacteur.

Le code de calcul permet d'étudier la cinétique chimique en post-décharge. On considère uniquement l'effet de la décharge sur la production d'espèces actives et non les modes de production de ces espèces (ionisation, excitation, dissociation). On suppose que l'effet de la décharge est de permettre la dissociation instantanée et homogène des espèces présentes dans le mélange gazeux. Cette dissociation entraîne la production d'espèces (ex : oxygène atomique) qui sont considérées comme les paramètres initiaux lors de la résolution des équations cinétiques durant la phase de post-décharge. Les taux de dissociation des espèces du gaz doivent donc être préalablement définis car ils constituent les paramètres d'entrée du modèle. Leur détermination est effectuée à partir des résultats expérimentaux.

Le taux de dissociation d'une espèce X est défini comme :

$$\Gamma_{disso} = \frac{[X]_{avant} - [X]_{après}}{[X]_{avant}}$$

Où :  $[X]_{avant}$  correspond à la densité de l'espèce X avant la décharge

$[X]_{après}$  correspond à la densité de l'espèce X après la décharge

Un autre paramètre d'entrée du modèle cinétique est constitué par les différentes voies de sortie introduites par l'intermédiaire des équations de réaction. Les paramètres de la décharge tels que la géométrie du réacteur, la géométrie des électrodes et l'alimentation



électrique, sont fixes, ce qui impose un taux de dissociation pour l'ensemble des points de calcul. La puissance injectée dans la décharge est modifiée par action sur la fréquence du signal, c'est-à-dire le nombre de décharges vues par le gaz lors de son passage dans le réacteur. Ce mode de modification de la puissance injectée permet de conserver à peu près la même énergie par impulsion (décharge), contrairement à une action sur l'amplitude du signal de tension. En réalité, l'énergie par impulsion diminue légèrement lorsque la fréquence du signal augmente, donc le taux de dissociation subira lui aussi une diminution en conséquence. Pour chaque point de calcul, la fréquence du signal correspond à une puissance injectée et à un nombre de décharges vues par le gaz. Dans la suite de cette étude, les courbes seront tracées en fonction de la puissance, pour une raison d'uniformité par rapport à l'ensemble du manuscrit.

Un certain nombre de paramètres d'entrée doivent être définis au préalable. Le mélange gazeux considéré dans cette étude est un mélange  $N_2-O_2$  (80%-20%) sec, à pression atmosphérique (1013 mbar) et à une température de 25 °C. La température est un paramètre considéré comme constant dans ce travail.

Le modèle cinétique comporte 98 espèces et 408 réactions et constitue la cinétique la plus complète concernant la conversion de l'éthanol. Les coefficients de réaction sont extraits de la base de données du NIST.

Pour chaque calcul correspondant à un point de fonctionnement différent, le calcul est bouclé N fois, N correspondant au nombre de décharges. Le calcul prend pour conditions initiales les densités d'espèces obtenues en fin du calcul précédent. L'évolution temporelle des espèces est ainsi obtenue, rendant compte du passage du gaz dans le réacteur. La Figure 4-26 présente un schéma synoptique du modèle.

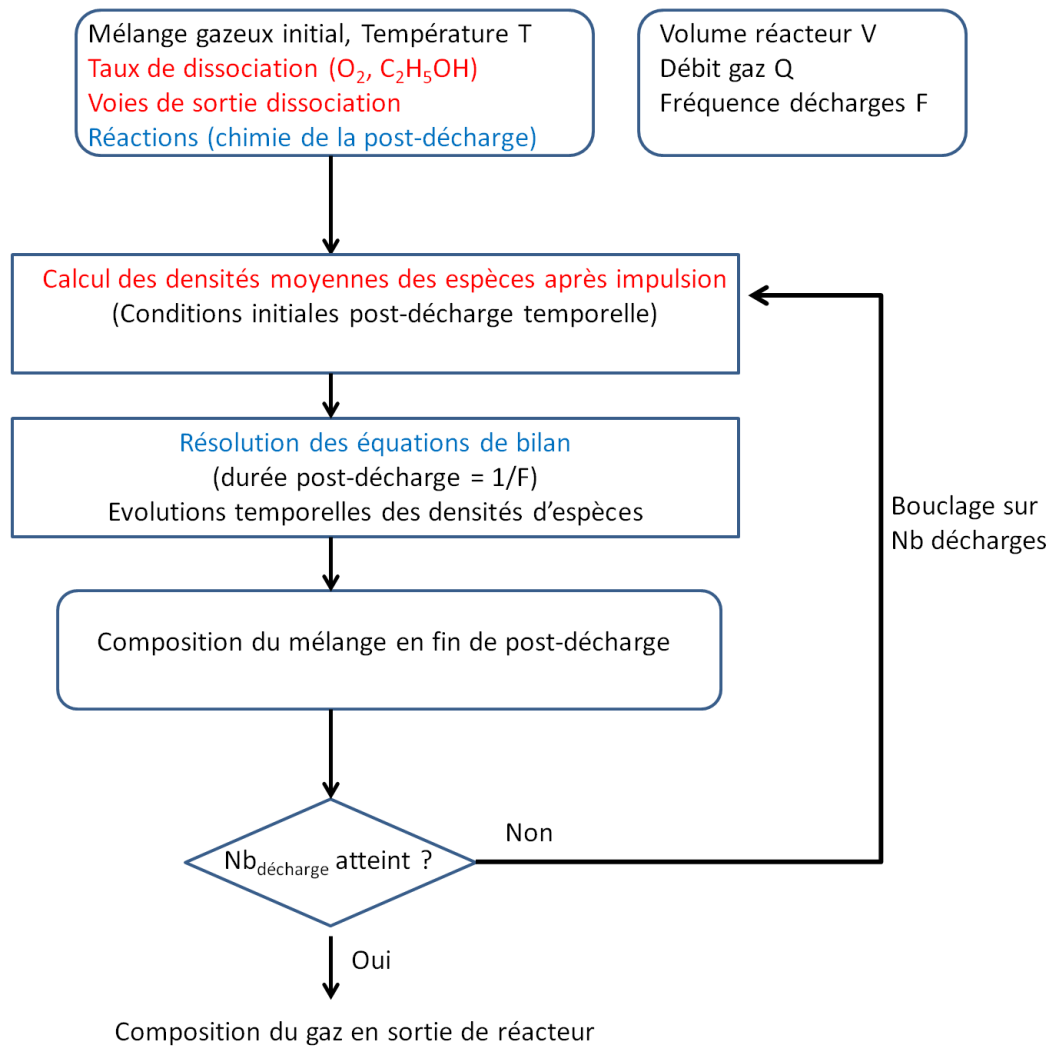
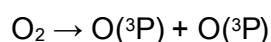


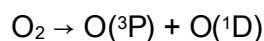
Figure 4-26 : Schéma synoptique du modèle cinétique

#### 4.2.2 Estimation du taux de dissociation de l'oxygène

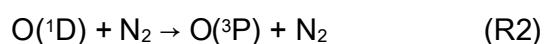
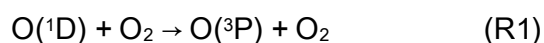
Comme indiqué précédemment, la décharge est modélisée par la dissociation des espèces moléculaires dont la plus importante, en ce qui concerne l'oxydation des COV, est l'oxygène. L'oxygène atomique produit constitue une source d'oxydation importante pour la conversion de certains COV. Sa réactivité peut être particulièrement élevée, ce qui lui confère la possibilité de réagir avec les molécules polluantes. La première étape de la modélisation consiste à estimer la production d'oxygène atomique dans la décharge. L'ozone est ici utilisé comme marqueur de la production d'oxygène atomique et permet de déterminer un taux de dissociation de l'oxygène moléculaire dans la décharge. Pour le mélange  $N_2/O_2$ , la dissociation considérée est celle de  $O_2$  donnant deux atomes d'oxygène atomique à l'état fondamental  $^3P$  :



Cette voie de sortie est considérée comme étant l'unique voie de dissociation. La réaction de dissociation qui conduit à la production d'un atome d'oxygène à l'état excité ( ${}^1\text{D}$ ) n'est pas prise en compte :



La réaction de désexcitation de l'oxygène atomique à l'état  ${}^1\text{D}$  vers l'état  ${}^3\text{P}$  est en effet très rapide, conduisant l'état  ${}^1\text{D}$  à avoir une durée de vie de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Cette désexcitation rapide est due aux réactions de quenching de l'oxygène ( ${}^1\text{D}$ ) par les molécules d'oxygène et d'azote (Nilsson et Eninger 1997).



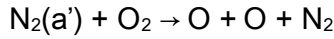
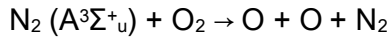
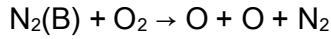
Les coefficients de réaction des réactions R1 et R2 étant respectivement de  $4,0 \cdot 10^{-11}$  et  $2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 298 K (Atkinson, Baulch, et al. 2004), l'oxygène atomique ( ${}^1\text{D}$ ) est rapidement perdu et l'oxygène atomique dans son état fondamental peut être considéré comme la seule espèce active d'importance lors des réactions post-décharge.

La molécule d'azote joue un rôle important dans la chimie des décharges dans l'air, notamment par l'intermédiaire de ses états métastables qui possèdent des durées de vie longues et sont produits en grandes quantités. Le Tableau 4-1 indique les principaux états excités de la molécule d'azote et leur énergie d'excitation (Radzig et Smirnov 1985).

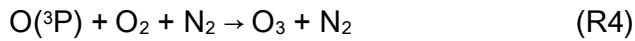
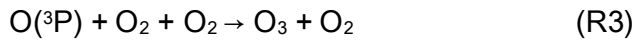
Tableau 4-1 : Etats excités de la molécule d'azote

Etats	Notation	Energie d'excitation (eV)	Durée de vie de désexcitation radiative ( $\mu\text{s}$ )
fondamental	$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$		
	$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$	6,169	$13 \cdot 10^6$
excités	$\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$	7,35	8
	$\text{N}_2(\text{a}^1\Sigma_u^-)$	8,40	$13 \cdot 10^3$
	$\text{N}_2(\text{a}^1\Pi_g)$	8,55	110
	$\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$	11,03	0.038
	$\text{N}_2(\text{E}^3\Sigma_g^+)$	11,87	190

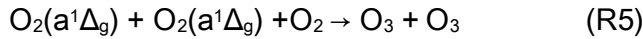
La production d'oxygène atomique est largement issue des réactions de quenching des états excités de la molécule d'azote par l'oxygène (I. Stefanovic, N. Bibinov, et al. 2001) :



En absence d'influence de la cinétique mettant en jeu les oxydes d'azote, les réactions de perte de l'oxygène atomique conduisent uniquement à la production d'ozone par les réactions :



La réaction de recombinaison à trois corps mettant en jeu la molécule d'azote est communément admise comme étant la plus importante ; dans ce modèle, la réaction (R5) de production d'ozone par l'oxygène moléculaire excité est négligée.



On considère donc que chaque atome d'oxygène permet la production d'une molécule d'ozone suivant les réactions (R3) et (R4). Si on néglige la variation de la densité d'oxygène moléculaire entre deux décharges, le taux de dissociation moyen de la molécule d'oxygène pour une impulsion de tension est relié à la concentration d'ozone en sortie du réacteur par :

$$\Gamma_{dissO_2} = \frac{[\text{O}_3]_{mesurée}}{2 * N_{dech} * [\text{O}_2]}$$

En l'absence de COV, les valeurs de concentration en ozone simulées correspondent aux valeurs mesurées expérimentalement (Figure 4-27). L'échauffement et donc la production de  $\text{NO}_x$  n'ont pas d'influence dans la gamme de puissance considérée, la pente de variation de l'ozone étant linéaire. Rappelons que la puissance est modifiée par action sur la fréquence du signal et non sur l'amplitude. La bonne corrélation entre les mesures expérimentales d'ozone et les concentrations obtenues en sortie du modèle permettent d'attester de la

production d'ozone principalement par réaction de l'oxygène atomique (la production par la réaction de l'oxygène moléculaire excité peut être négligée). Les mesures d'ozone d'une seconde expérience (expérience 2) sont également portées sur la Figure 4-27 attestant la relativement bonne reproductibilité des mesures effectuées sur le réacteur multi-pointes.

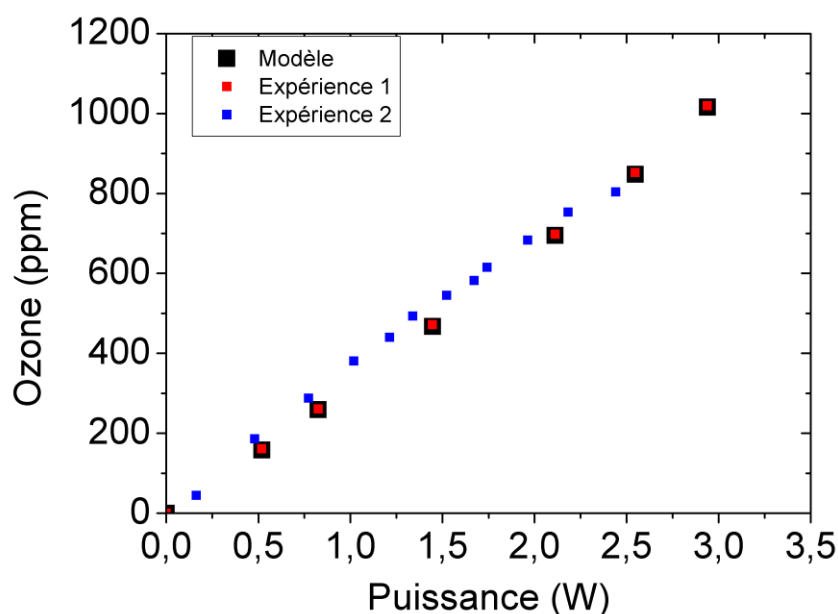


Figure 4-27 : Concentration d'ozone dans l'air sec obtenue expérimentalement et par le modèle cinétique

Pour chaque point expérimental, une valeur du taux de dissociation de l'oxygène est calculée à partir de la concentration en ozone mesurée en sortie de réacteur (Tableau 4-2).

Tableau 4-2: Récapitulatif des points de mesure utilisés lors de cette étude et taux de dissociation de l'oxygène

Fréquence (Hz)	Nb décharges	Puissance (W)	dissociation O <sub>2</sub>	Concentration O <sub>3</sub>
305	159	0,52	$2,487 \cdot 10^{-6}$	158
500	260	0,82	$2,447 \cdot 10^{-6}$	259
904	471	1,44	$2,397 \cdot 10^{-6}$	468
1345	700	2,11	$2,358 \cdot 10^{-6}$	695
1643	855	2,54	$2,291 \cdot 10^{-6}$	848
1972	1027	2,94	$2,256 \cdot 10^{-6}$	1016

Dans la gamme de puissance étudiée, le taux de dissociation de l'oxygène est compris entre  $2,487 \cdot 10^{-6}$  et  $2,256 \cdot 10^{-6}$ . La diminution de la valeur du taux de dissociation avec l'augmentation de la fréquence du signal est conforme à la diminution de l'énergie par impulsion lorsque la fréquence augmente. L'augmentation de la fréquence entre 305 Hz et

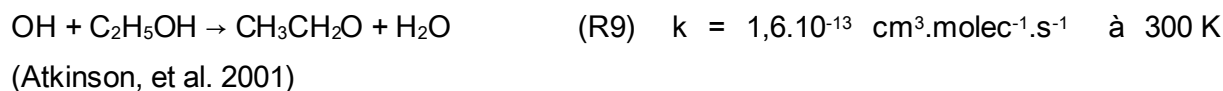
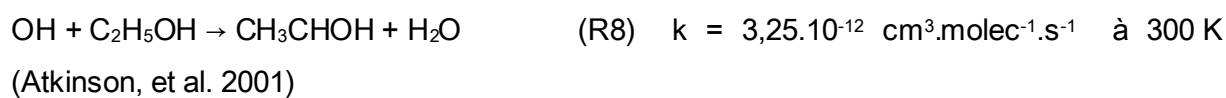
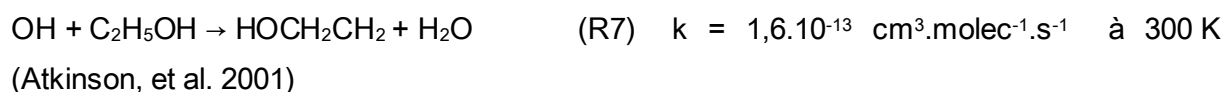
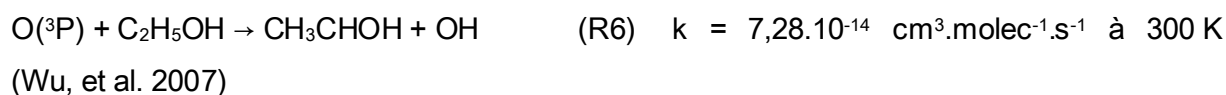
1972 Hz entraîne une diminution de l'énergie par impulsion de 12 %. Sur le même intervalle de fréquence, la baisse du taux de dissociation de l'oxygène est de 9 %.

La valeur du coefficient de dissociation est-elle plausible vis-à-vis de la physique de la décharge ? On doit tout d'abord tenter de définir le volume de décharge proprement dit, afin de déduire le taux de dissociation moyen dans un filament. La configuration du réacteur utilisé lors des expérimentations présente 17 sites de décharge par électrode. Chaque site de décharge est constitué de 4 pointes donnant lieu en première approximation à un filament par pointe. Le diélectrique est placé au milieu de l'intervalle, ce qui engendre la création de deux demi-intervalles gazeux de part et d'autre du diélectrique. Le nombre de filaments peut donc être estimé à 136 ( $\text{Nb filaments} = 17 \times 4 \times 2$ ). La longueur du filament est considérée comme étant égale à la distance entre la pointe et le diélectrique, soit 1 mm. Un filament de décharge peut être modélisé comme étant un cylindre de rayon communément compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$  (Kogelschatz 2007) (Motret, et al. 1997). Dans notre configuration, le volume unitaire d'un filament est égal à  $3,14 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$  en prenant un rayon de filament égal à 100  $\mu\text{m}$ . Cela donne un volume total de décharge de  $4,27 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ . Du fait de la diffusion, il est possible que le volume actif soit en réalité plus important mais ce phénomène n'est pas pris en compte dans la présente modélisation. Le rapport entre le volume de décharge et le volume du réacteur est donc de  $2,46 \cdot 10^{-4}$ . La prise en compte de ce rapport, permet de déterminer le taux de dissociation moyen dans un filament. Par exemple pour le cas d'une décharge à 1345 Hz où le taux de dissociation calculé est de  $2,358 \cdot 10^{-6}$ , le taux de dissociation de l'oxygène dans un filament serait de  $9,58 \cdot 10^{-3}$ . Cette valeur de dissociation amène à déterminer une densité d'oxygène atomique égale à  $4,98 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  qui peut être comparée aux densités obtenues par d'autres auteurs dans la littérature. Une étude menée par Aggadi (Aggadi, et al. 2009) indique une densité comprise entre  $5 \cdot 10^{15}$  et  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour la phase de propagation d'un streamer. Une densité égale à  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  est obtenue par Eichwald (Eichwald, et al. 2002) lors de la simulation d'un streamer par un modèle 2D. Les valeurs de coefficient de dissociation de l'oxygène moléculaire prises en compte par le modèle dénotent une certaine cohérence vis-à-vis de la littérature. Une source importante d'incertitude dans notre calcul provient de la détermination du rapport entre le volume réellement actif (volume de décharge) et le volume total du réacteur pris en compte dans le modèle. Le calcul de ce rapport nécessite la définition du volume de décharge pour lequel par exemple le rayon d'un filament est source de divergence.

#### 4.2.3 Oxydation de l'éthanol en post-décharge temporelle

Le modèle permet la détermination des différentes espèces chimiques en sortie de réacteur. Dans un premier temps, la cinétique chimique de la post-décharge induite par l'oxygène atomique est étudiée uniquement.

Les principales voies de réaction de l'éthanol avec l'oxygène atomique ou le radical hydroxyl sont :



La Figure 4-30 présente la concentration en éthanol en sortie du modèle cinétique et la concentration mesurée expérimentalement. La quantité d'éthanol détruite s'avère très faible (maximum 20 ppm pour une puissance de 2,6 W) comparée à celle que l'on pourrait attendre. Par oxydation seule, l'unique sous-produit présent en quantité significative est l'acétaldéhyde. Des sous-produits inconnus, issus de réactions dont les produits n'ont pas été identifiés, sont également obtenus en sortie du modèle ; les valeurs de CO et CO<sub>2</sub> sont négligeables.

Une analyse des résultats de simulation laisse apparaître que les réactions R6, R7, R8 et R9 sont effectivement les principales pertes d'éthanol par oxydation puisqu'elles représentent près de 95 % de la perte totale en éthanol. Le Tableau 4-3 résume les principales voies de perte de l'éthanol par oxydation.

Tableau 4-3: Réactions de pertes de l'éthanol par processus d'oxydation

Réactions	Taux de perte de l'éthanol
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$	60,5 %
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{OH}$	33,5 %
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,9 %
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2,9 %
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2 + \text{OH}$	négligeable
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	négligeable

L'importance des réactions  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{OH}$  à basse température est en accord avec la revue de littérature effectuée par Marinov (Marinov 1999) sur l'oxydation de l'éthanol.

La réaction R6 qui permet la création de OH représente 98 % des gains de cette espèce et constitue donc la source principale de radical hydroxyle. Ces radicaux sont ensuite consommés par les réactions R7, R8 et R9 qui représentent 93 % des pertes de OH.

Un bilan des pertes en oxygène atomique laisse apparaître que les réactions de création d'ozone R3 et R4 sont responsables de 99 % des pertes en  $\text{O}(^3\text{P})$  alors que la réaction d'oxydation de l'éthanol n'en représente que 0,8 %. L'ajout du COV dans le gaz n'a pratiquement pas modifié la création d'ozone alors qu'il est habituel d'avoir une diminution de la concentration en ozone lors de l'ajout d'un COV dans le flux de gaz à traiter. Cette non modification de la production d'ozone est un problème puisqu'elle indique que le schéma actuel n'explique pas totalement les pertes d'oxygène atomique, malgré le soin apporté à la prise en compte de l'ensemble des réactions principales et au choix des coefficients de réaction.

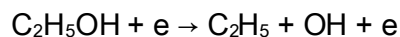
La prise en compte de l'oxydation seule comme processus de destruction de l'éthanol n'est pas suffisante étant donné la forte différence entre les résultats donnés par le modèle et les valeurs expérimentales. Il est possible que la destruction de l'éthanol dans le plasma provienne de réactions autres que celles d'oxydation. Les mécanismes de dissociation ne sont, par exemple, pas pris en compte et pourraient jouer un rôle majeur dans la conversion du COV.



#### 4.2.4 Dissociation de l'éthanol dans la décharge

Afin de rendre compte de sa destruction, il faut introduire une dissociation qui correspondrait physiquement à une dissociation par impact électronique mais aussi par l'intermédiaire des états métastables moléculaire (essentiellement les métastables de l'azote) et éventuellement par les espèces ioniques. Etant donné les faibles concentrations en éthanol dans le gaz et la densité électronique, la probabilité de collision entre les électrons ayant une énergie suffisante à la dissociation (ou bien à l'ionisation) et la molécule polluante est relativement faible, mais tout de même existante. L'influence des états métastables de l'azote peut être également importante. L'état métastable  $N_2(A^3\Sigma^+_u)$  ( $v = 0 - 10$ ) noté également  $N_2(A)$  d'énergie potentielle égale à 6,17 eV pour le niveau  $v = 0$ , constitue notamment une espèce prépondérante de par sa densité élevée dans les décharges à pression atmosphérique et sa durée de vie assez longue (Simek, et al. 2006). Une prise en compte de la dissociation par  $N_2(A)$  est par exemple nécessaire afin de correspondre aux données expérimentales lors de la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote, étudiée par Faider et al. (Faider, et al. 2010). Comme souligné par Faider (Faider, et al. 2010) et Koeta (Koeta, Blin-Simiand, et al. 2010) concernant l'acétaldéhyde, dans une décharge en présence d'oxygène, les états excités de l'azote peuvent être rapidement désexcités par collision avec l'oxygène moléculaire mais il est probable que leur influence reste importante dans l'air. Une telle conclusion a également été émise concernant la conversion du formaldéhyde (Blin-Simiand, Pasquiers, et al. 2009) (Blin-Simiand, Pasquiers, et al. 2010). L'introduction d'un processus de dissociation de la molécule est également indispensable pour expliquer la conversion du propane dans  $N_2$  (Moreau, et al. 2010) ou encore celle du propylène dans l'air (Kudryashov, et al. 2011).

Pour les différentes voies de sortie de dissociation de l'éthanol, nous avons considéré les trois voies de sortie de la dissociation par collision électronique (Levko, et al. 2011) :



L'hypothèse faite ici est que les voies de sortie des réactions de dissociation induites par d'autres espèces comme par exemple les métastables de l'azote sont similaires à celle par impact électronique. La littérature existante ne propose pas de données concernant les énergies seuil de dissociation par impact électronique de la molécule d'éthanol. Au regard des énergies de liaison de la molécule d'éthanol présentées Figure 4-28, les valeurs sont

suffisamment basses pour pouvoir être brisées par les métastables de l'azote. L'énergie potentielle du 1<sup>er</sup> niveau d'excitation de la molécule d'azote  $N_2(A)$  est de 6,17 eV et permettrait donc de dissocier l'éthanol. Il faut cette affirmation par le fait que l'énergie nécessaire à la dissociation est égale à l'énergie de liaison de la molécule pondérée par un facteur compris entre 1 et 2.

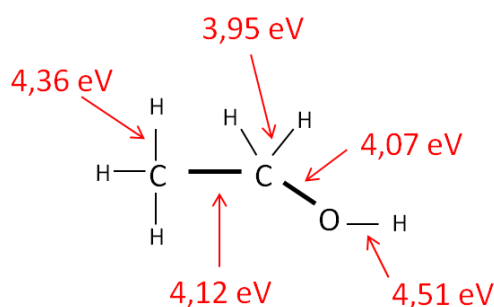


Figure 4-28 : Energies de liaison de la molécule d'éthanol (source : NIST)

Dans un premier temps, il est considéré que chaque voie est équivalente, c'est-à-dire que la proportion de chaque réaction est fixée à 1/3. Etant donné la similitude des énergies de liaison de la molécule d'éthanol, il est plausible d'envisager au premier abord une dissociation à peu près équivalente pour les différentes voies.

Le taux de dissociation est déterminé à partir des valeurs expérimentales de la destruction de l'éthanol : la prise en compte de la dissociation permet donc d'obtenir une conversion de l'éthanol correspondant aux données expérimentales. Le Tableau 4-4 donne les valeurs du taux de dissociation de l'éthanol pour chaque point de mesure.

Tableau 4-4 : Taux de dissociation de l'éthanol

Fréquence (Hz)	Nb décharges	Puissance (W)	dissociation éthanol
305	159	0,52	$1,3791 \cdot 10^{-3}$
500	260	0,82	$1,1072 \cdot 10^{-3}$
904	471	1,44	$7,25 \cdot 10^{-4}$
1345	700	2,11	$6,3226 \cdot 10^{-4}$
1643	855	2,54	$5,3417 \cdot 10^{-4}$
1972	1027	2,94	$4,7313 \cdot 10^{-4}$

La valeur du taux de dissociation de l'éthanol diminue en fonction de la fréquence comme c'est le cas pour le taux de dissociation de l'oxygène. Une nouvelle fois, lorsque la fréquence augmente, la diminution de l'énergie par impulsion peut être impliquée dans ce comportement bien que ce motif ne soit pas suffisant étant donné la baisse de 65 % du taux de dissociation entre 305 Hz et 1972 Hz. Une analyse des valeurs laisse apparaître des valeurs de taux de dissociation particulièrement élevées dans le volume actif de décharge. Cette surévaluation du taux de dissociation de l'éthanol dans la décharge peut avoir pour cause une mauvaise détermination du volume actif dans lequel la dissociation a lieu. La zone de décharge peut être sous-estimée du fait de la non prise en compte de la diffusion ainsi que de la présence de plasma sur les arêtes des pointes. La température moyenne considérée lors de la cinétique chimique peut être également sous-évaluée par rapport à la réalité. Le rapport oxydation/dissociation s'avère être trop favorable à la dissociation. S'ajoutant au manque d'exactitude de la concentration en ozone lors de l'introduction du COV dans le flux de gaz, ce second élément confirme les imperfections du schéma cinétique considéré dans ce modèle du fait d'un manque de données sur certains processus, en particulier la dissociation des différents sous-produits. La Figure 4-29 présente les concentrations en ozone obtenues expérimentalement en présence de COV dans le flux de gaz et par la modélisation cinétique prenant en compte la dissociation de l'éthanol. Dès une puissance injectée de 1,2 W, la courbe d'ozone expérimentale commence à s'infléchir et tend vers une valeur de saturation alors que la prédiction du modèle est une augmentation de la concentration d'ozone linéaire avec la puissance injectée.

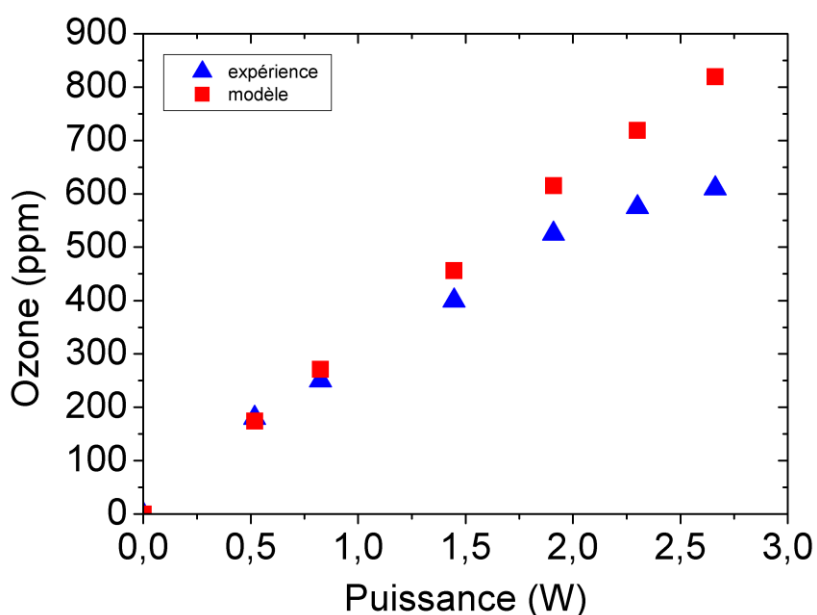


Figure 4-29 : Comparaison de la concentration en ozone obtenue expérimentalement et par le modèle en présence de COV dans l'effluent

La différence de concentration en ozone entre le modèle et l'expérimentation peut venir du fait que la cinétique actuelle ne considère pas d'autre processus de dissociation que celle de l'éthanol. Comme indiqué précédemment, la dissociation est importante pour expliquer la conversion de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde, et il est raisonnable de penser que cela est toujours le cas dans notre décharge. Les fragments issus de la dissociation des sous-produits peuvent posséder une réactivité élevée avec l'oxygène atomique, ce qui diminue la quantité disponible pour les réactions de création d'ozone.

La Figure 4-30 représente les valeurs de la concentration en éthanol obtenue en sortie du modèle lorsque la dissociation est prise en compte et celles de la concentration expérimentale.

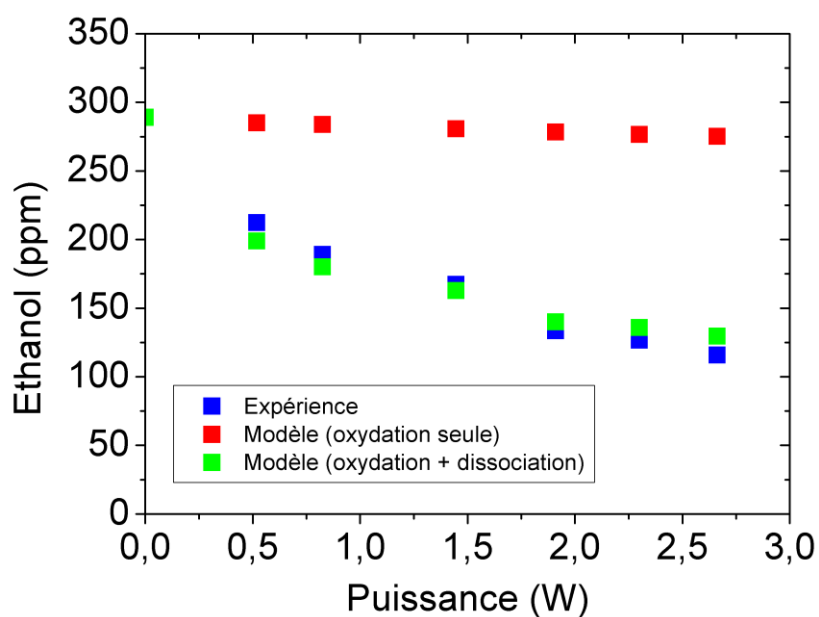


Figure 4-30 : Concentration en éthanol en sortie de réacteur obtenue expérimentalement et par le modèle cinétique suivant la prise en compte ou non de la dissociation de l'éthanol

Lorsque la dissociation de l'éthanol est prise en compte, la majorité des sous-produits de décharge détectés en sortie de réacteur par FTIR ou chromatographie sont obtenus en sortie du code cinétique. La Figure 4-31 présente les concentrations des principaux sous-produits de la décharge que sont l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, l'acide acétique, l'acide formique, le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone.

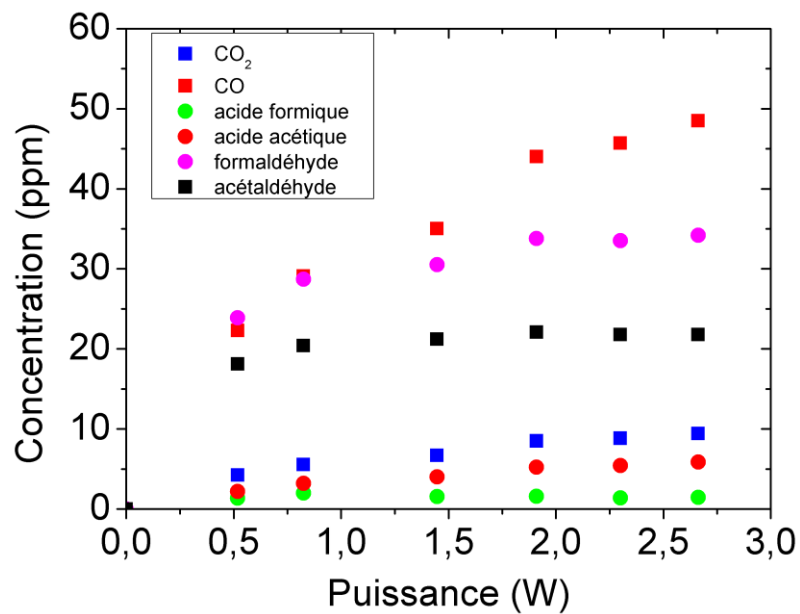


Figure 4-31 : Sous-produits de réaction de l'éthanol obtenus en sortie du modèle cinétique dans le cas de la prise en compte de la dissociation

Le taux de monoxyde de carbone CO est plus élevé que celui de CO<sub>2</sub>, ce qui est habituellement le cas lors du traitement de polluant carboné par décharge électrique, surtout si la densité d'énergie injectée est plutôt faible.

Les valeurs expérimentales de concentration du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde donnent une concentration en acétaldéhyde élevée alors que celle du formaldéhyde est très faible comme montré sur la Figure 4-32.

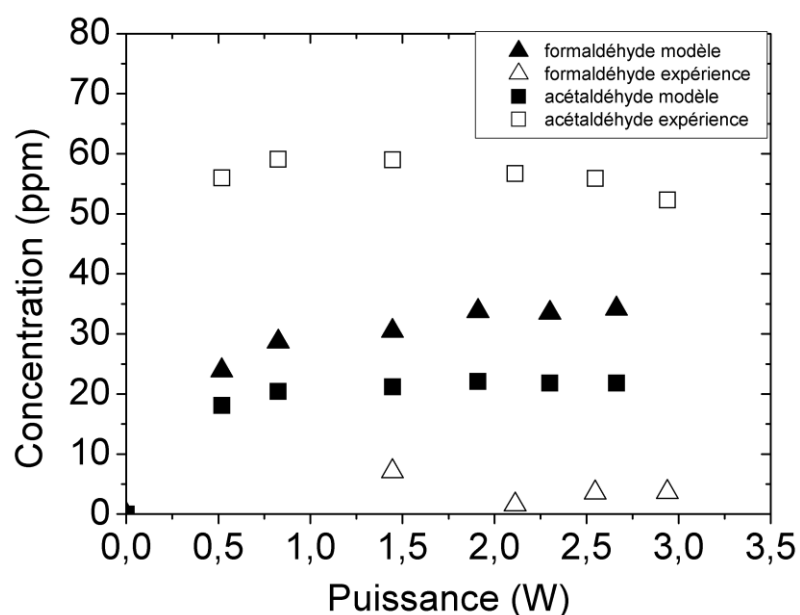


Figure 4-32 : Comparaison des valeurs de concentration de formaldéhyde et d'acétaldéhyde obtenue expérimentalement et par le code cinétique

Une comparaison des résultats expérimentaux et de simulation pour le CO et le CO<sub>2</sub> laisse voir également des différences importantes (Figure 4-33). Expérimentalement, le CO et le CO<sub>2</sub> sont produits en concentrations à peu près égales. En simulation, la concentration en CO est beaucoup plus élevée que celle en CO<sub>2</sub>.

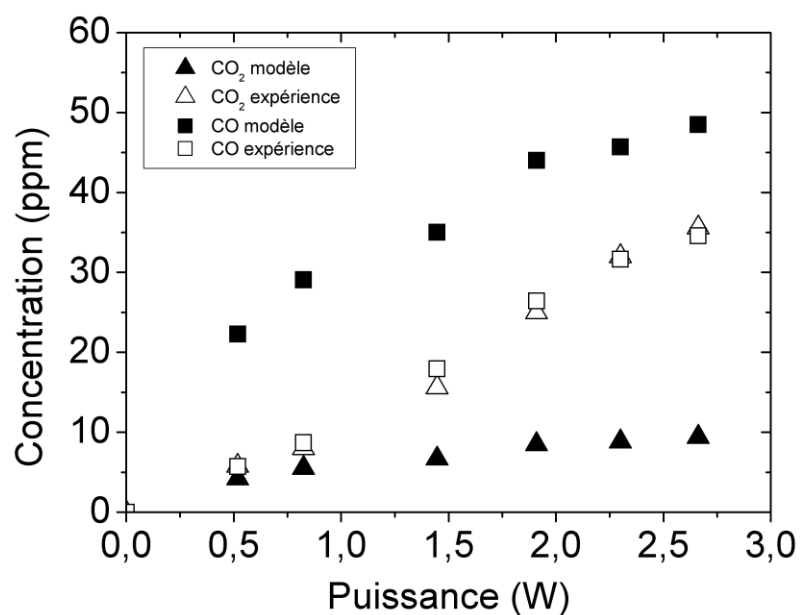
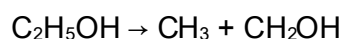
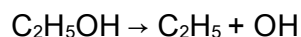


Figure 4-33 : Comparaison des valeurs de concentration de CO et de CO<sub>2</sub> obtenue expérimentalement et par le code cinétique

#### 4.2.5 Analyse des différentes voies de sortie de la dissociation de l'éthanol

La dissociation de l'éthanol peut se réaliser suivant trois voies :



Lorsque les trois voies de sortie sont considérées égales (1/3, 1/3, 1/3), les concentrations en sous-produits ne correspondent pas aux valeurs expérimentales. En modifiant la part de chaque voie dans la dissociation directe de l'éthanol, il est possible de modifier les concentrations de sous-produits en sortie du modèle. Pour étudier l'influence de chaque voie, elles seront tour à tour mises à 100 % et les autres considérées comme nulles. La Figure 4-34 présente la concentration en éthanol obtenue en sortie du modèle suivant les voies de sortie de la dissociation de l'éthanol considérées. Les symboles de légende 3 voies correspondent au calcul lorsque les voies de dissociation sont considérées comme équivalentes (1/3, 1/3, 1/3). Le taux de dissociation global est conservé constant lors de la modification des voies de sortie.

La conversion de l'éthanol n'est que très faiblement impactée par la modification des voies de sortie des réactions de dissociation. Cela semble logique étant donné que la valeur globale de la dissociation n'est pas modifiée entre les différentes configurations. Un changement de la voie de sortie peut tout de même avoir une influence par l'intermédiaire de la réactivité des fragments : par exemple  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$  ou  $\text{OH}$ , ce qui peut entraîner une variation de leur concentration. La conversion la plus importante est obtenue lorsque la voie principale de sortie de la dissociation est le radical hydroxyle  $\text{OH}$  et le radical éthyle  $\text{C}_2\text{H}_5$ .



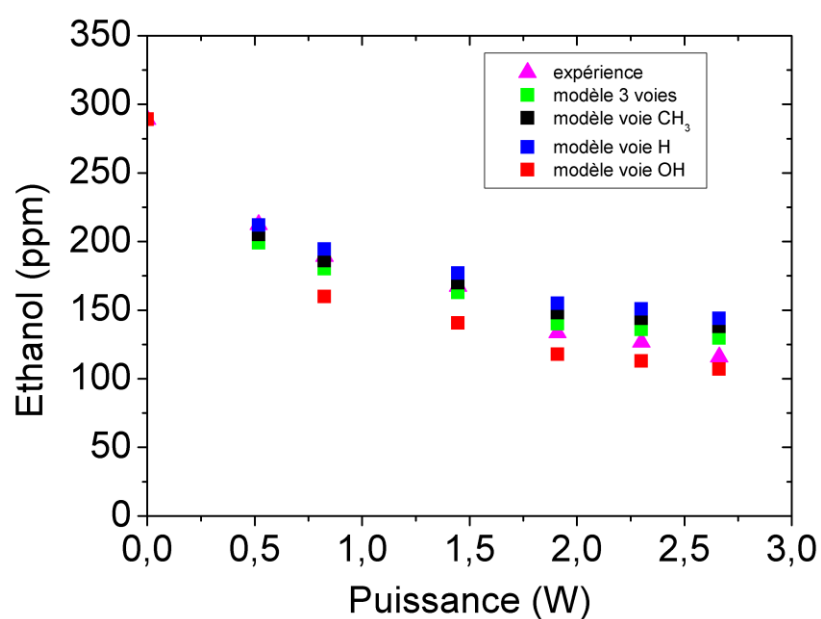
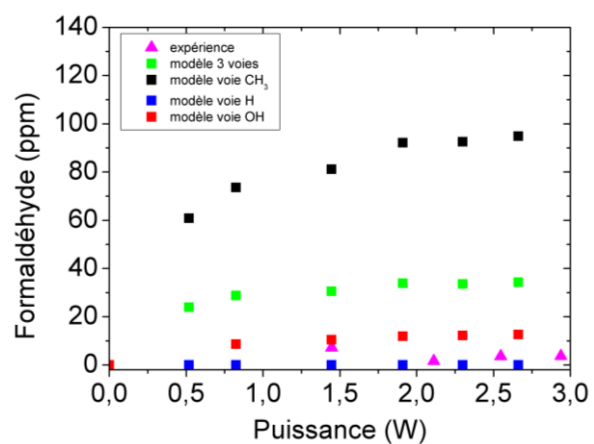
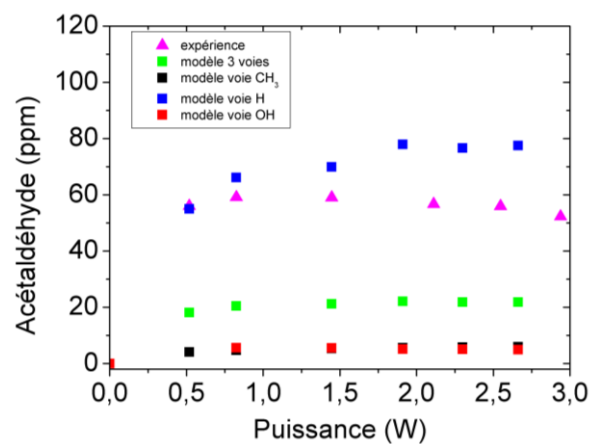


Figure 4-34 : Comparaison des concentrations en éthanol obtenues pour différentes voies de sortie de dissociation de l'éthanol



a)



b)

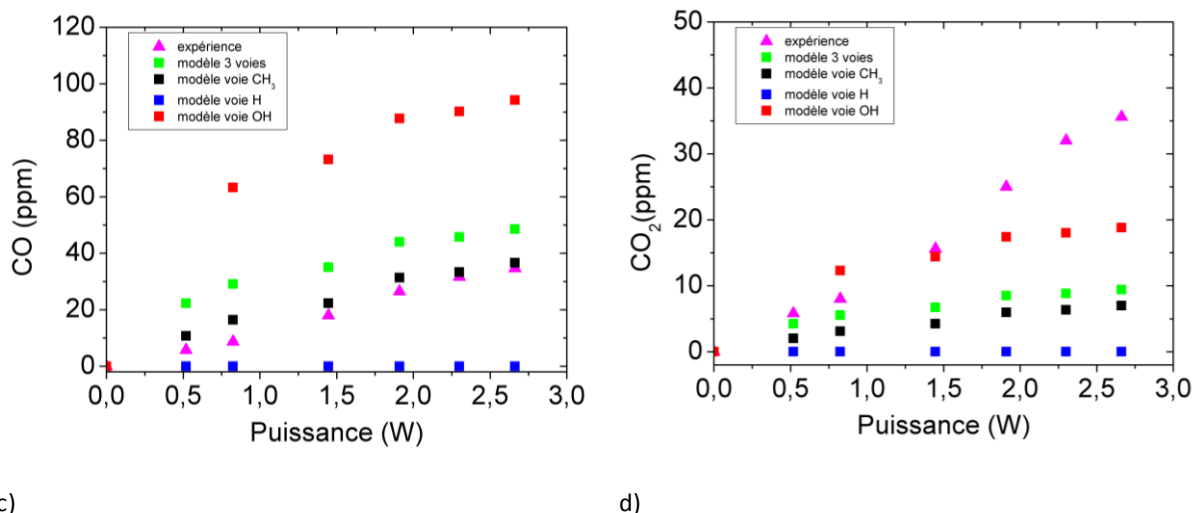


Figure 4-35 : Comparaisons des concentrations obtenues par modélisation en (a) formaldéhyde, (b) acétaldéhyde, (c) monoxyde de carbone et (d) dioxyde de carbone pour différentes voies de sortie de la réaction de dissociation de l'éthanol

L'analyse des résultats présentés sur la Figure 4-35 permet de connaître l'influence de chaque voie de sortie sur les sous-produits principaux que sont l'acétaldéhyde, le formaldéhyde et le monoxyde de carbone. Le CO<sub>2</sub> est un produit final de réaction. Une bonne estimation de la concentration de CO<sub>2</sub> par le modèle est peu probable du fait que le CO<sub>2</sub> est produit en fin de chaîne de réaction. La décision sur le pourcentage de chaque voie se fera principalement sur les sous-produits immédiats (acétaldéhyde et formaldéhyde).

A la vue des résultats obtenus lors de la considération d'une dissociation de l'éthanol équivalente suivant les trois voies de sortie, on voit que la concentration d'acétaldéhyde est sous-évaluée par le modèle, alors que les concentrations de formaldéhyde et de CO sont trop élevées par rapport aux résultats expérimentaux. La dissociation conduisant à la production de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O et de H, permet d'augmenter l'acétaldéhyde tout en diminuant le formaldéhyde et le CO : il faut donc privilégier cette réaction. La réaction produisant OH et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ne doit pas pour autant être trop faible afin d'obtenir une concentration de CO suffisante.

Une série d'essais a été réalisée avec à chaque fois une répartition différente des voies de sortie de la dissociation de l'éthanol.

La répartition qui semble permettre d'obtenir les résultats les plus proches de l'expérimental attribue 80 % de la dissociation à la voie C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O + H, 17 % à la voie C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = CH<sub>3</sub> + CH<sub>2</sub>OH et seulement 3 % à la voie C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + OH. Les concentrations des principaux sous-produits sont présentées sur la Figure 4-36.

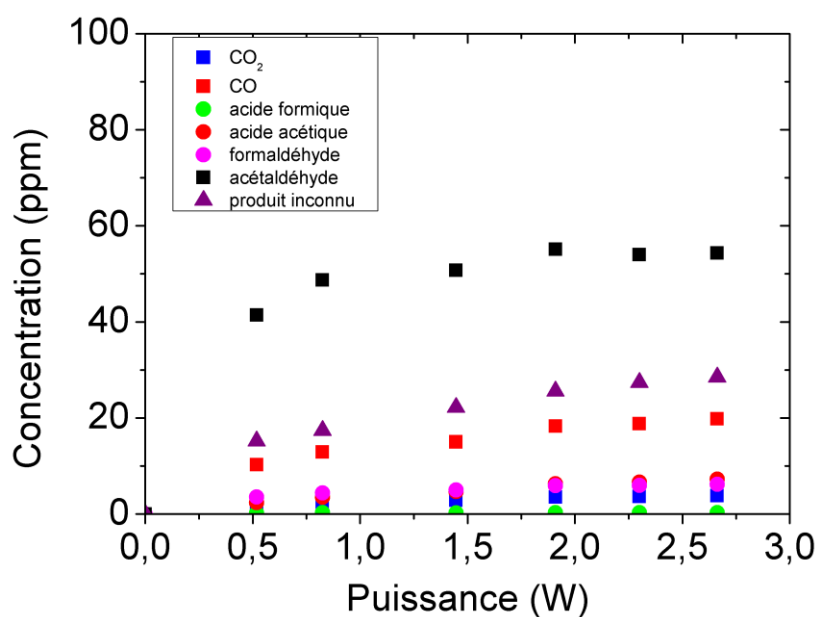


Figure 4-36 : Sous-produits de réaction de l'éthanol obtenus en sortie du modèle cinétique dans le cas de la prise en compte de la dissociation (H : 80 %, CH<sub>3</sub> : 17 %, OH : 3 %)

La nouvelle répartition des voies de sortie permet d'obtenir des concentrations d'acétaldéhyde et de formaldéhyde proches de celles obtenues expérimentalement (Figure 4-37 et Figure 4-38).

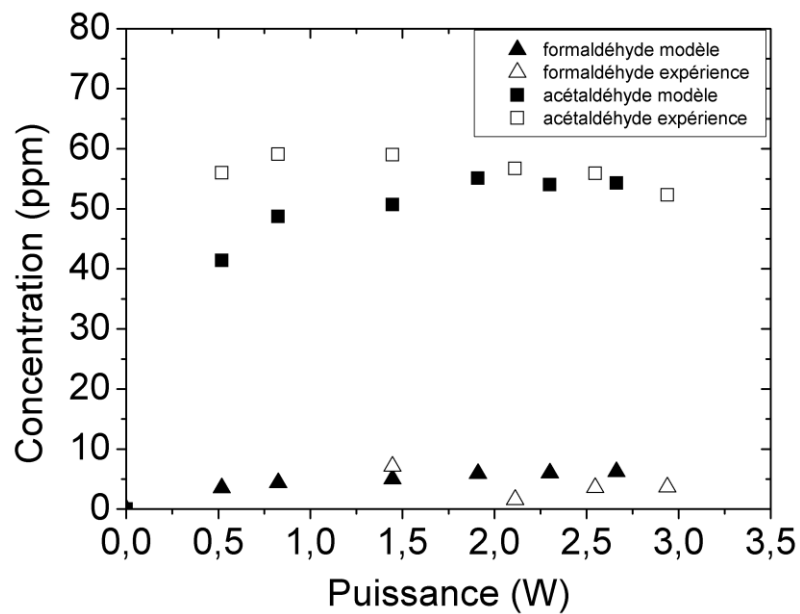


Figure 4-37 : Comparaison des valeurs de concentration de formaldéhyde et d'acétaldéhyde obtenues expérimentalement et par le code cinétique (dissociation H : 80 %, CH3 : 17 %, OH : 3 %)

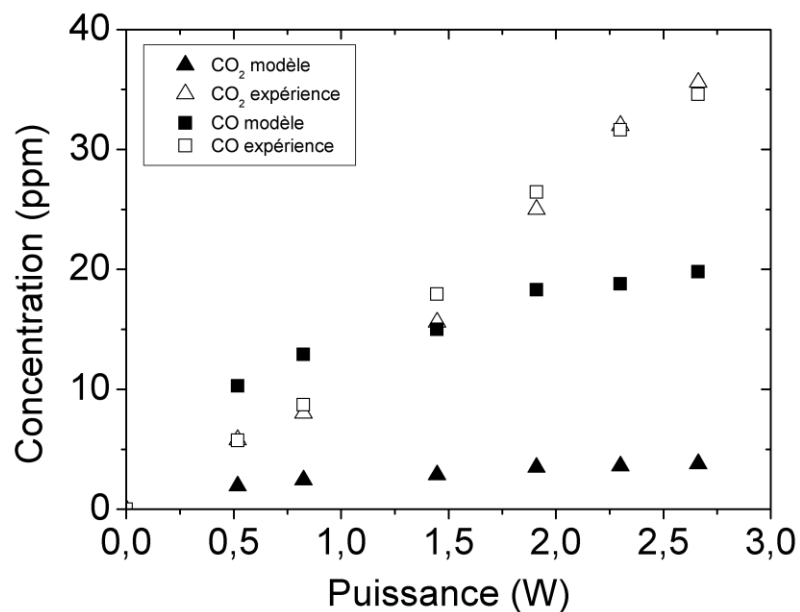


Figure 4-38 : Comparaison des valeurs de concentration de CO et de CO2 obtenues expérimentalement et par le code cinétique (dissociation H : 80 %, CH3 : 17 %, OH : 3 %)

Le modèle cinétique rend bien compte de la saturation de la production d'acétaldéhyde lorsque la puissance augmente. La concentration en CO correspond aux valeurs

expérimentales uniquement pour les faibles valeurs de puissance. Lorsque la puissance augmente, la concentration de CO en sortie du modèle sature alors qu'expérimentalement celle-ci augmente linéairement. La concentration de CO<sub>2</sub> est, elle, largement sous-évaluée, ce qui prouve que le modèle ne rend pas compte de la cinétique complète.

#### 4.2.6 Schéma cinétique

Pour déterminer la suite de réactions qui permet la destruction d'éthanol la plus importante ainsi que l'obtention des divers sous-produits, l'influence des réactions sur les résultats des sous-produits principaux est examinée.

Du fait de l'introduction d'une dissociation directe de l'éthanol afin de correspondre aux valeurs expérimentales de destruction, la majeure partie de la destruction de l'éthanol est due à la dissociation. La dissociation donnant le produit CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O est privilégiée. La modélisation de la cinétique de conversion de l'éthanol, bien qu'imparfaite, permet la détermination d'un schéma cinétique simplifié (Figure 4-39) rendant compte de la formation des sous-produits principaux de décharges comme l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, l'acide formique, l'acide acétique, le monoxyde de carbone et enfin le dioxyde de carbone.

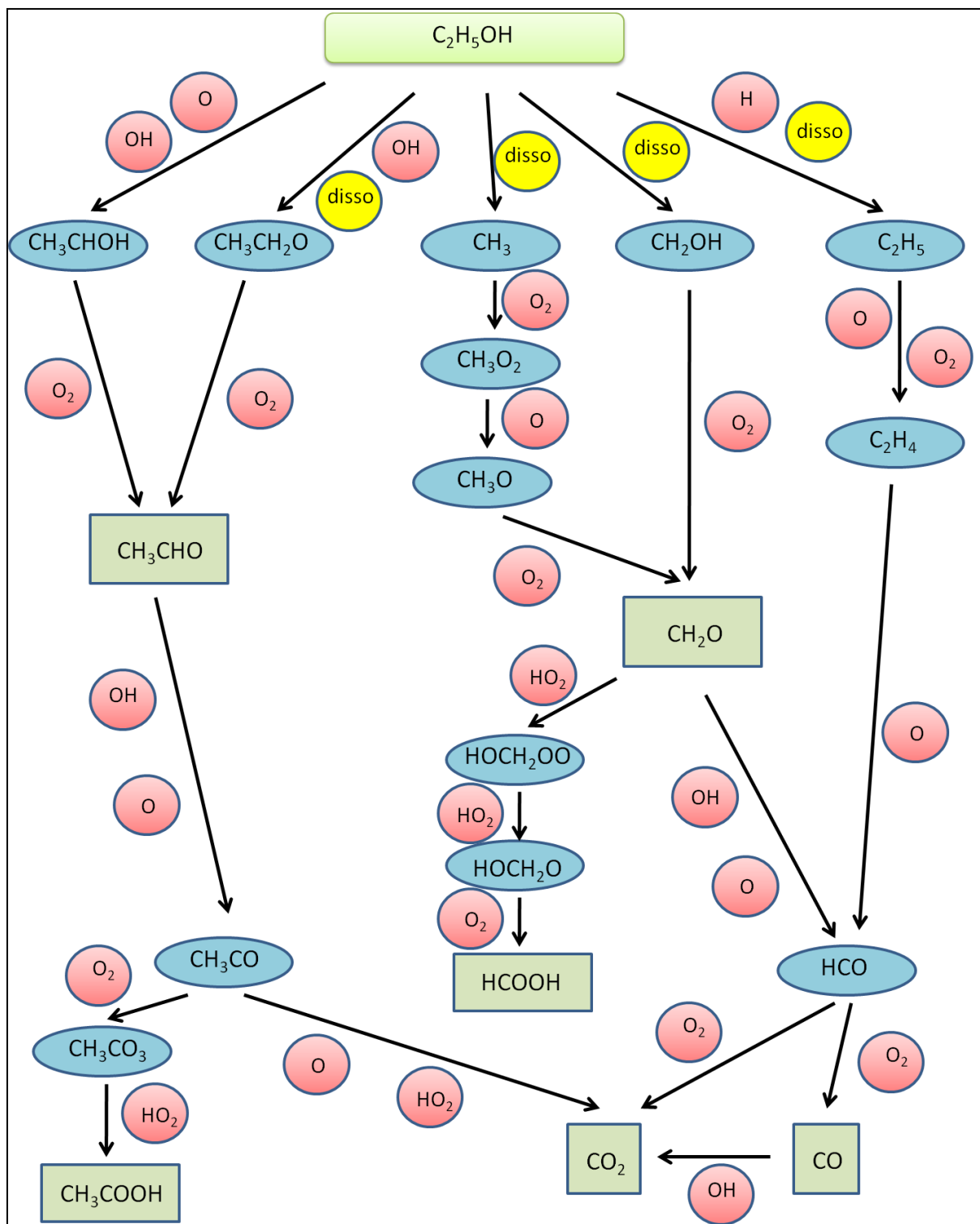


Figure 4-39 : Réactions les plus importantes lors de la conversion de l'éthanol obtenues par le modèle cinétique

La branche partant du fragment  $CH_3CH_2O$  est responsable de la production d'acétaldéhyde en sortie du modèle par réaction avec  $O_2$ .

La création de CO et de CO<sub>2</sub> est majoritairement due à la branche C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Par suite de réaction, HCO est créé et va réagir avec O<sub>2</sub> pour former CO et CO<sub>2</sub>, les deux produits étant formés en parallèle. Une certaine compétition existe entre les deux réactions, mais le CO<sub>2</sub> n'est pas majoritairement obtenu par oxydation du CO par le radical hydroxyle, ce qui se traduit expérimentalement par une augmentation linéaire des deux concentrations en fonction de la puissance injectée dans la décharge. L'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) est dépendant de la branche de l'acétaldéhyde et doit être formé suite à l'oxydation de ce dernier.

#### 4.2.7 Conclusion

La modélisation de la cinétique de dégradation de l'éthanol et sa confrontation avec les résultats expérimentaux, notamment en matière des sous-produits de réaction, présente une certaine cohérence. Les sous-produits principaux de conversion de l'éthanol que sont l'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont obtenus par le modèle cinétique. Le premier enseignement de la modélisation est de confirmer la part importante des mécanismes autres que les mécanismes d'oxydation chimique dans la conversion primaire de la molécule polluante, comme précédemment constaté pour d'autres COV et réacteur à décharge (Blin-Simiand, Pasquiers, et al. 2009) (Faider, et al. 2010) (Blin-Simiand, Pasquiers, et al. 2010). Un taux de conversion en accord avec les résultats expérimentaux nécessite en effet l'introduction dans le modèle de processus de dissociation directe de la molécule d'éthanol. Physiquement, ces réactions de dissociation peuvent correspondre en réalité à des réactions entre l'éthanol et les espèces non prises en compte dans le modèle, telles que les espèces moléculaires excitées (ou les espèces ioniques). Une adéquation entre le modèle cinétique et les résultats expérimentaux est obtenue lorsque la réaction de dissociation conduisant à la production du radical CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O est privilégiée.

La modélisation cinétique présente actuellement certaines insuffisances. Les perspectives de développement sont importantes, notamment en premier lieu la prise en compte, dans le modèle du réacteur, de la diffusion des espèces dans le gaz. La température prise en compte pour le calcul cinétique est également une source d'incertitude. Dans la présente modélisation, le calcul est réalisé pour une température moyenne considérée comme étant proche de la température ambiante. En réalité, les réactions peuvent avoir lieu dans une zone où la température est bien plus élevée. Une étude des décharges par spectroscopie d'émission permet d'obtenir une estimation de la température dans la décharge (Parissi 1999) mais cette température ne correspond pas à la température réelle à laquelle ont lieu

les réactions chimiques. Premièrement, la diffusion spatiale des décharges entraîne la création d'un volume actif dont le diamètre est supérieur au diamètre de la décharge ; deuxièmement, les réactions chimiques ont lieu un certain temps après le développement de la décharge. Durant la période suivant immédiatement la décharge, la température décroît dans des proportions fonction des paramètres du gaz tels que sa composition et sa densité. Une modélisation beaucoup plus complète de la production d'espèces actives dans la décharge est primordiale car la seule prise en compte de la production d'oxygène atomique ne permet pas une représentation réaliste. La difficulté de la prise en compte des espèces moléculaires excitées provient d'un manque de données concernant les constantes de réaction. Les constantes de réaction de l'éthanol et de ses sous-produits avec l'azote métastable ne sont pas, par exemple, connues. Une étude de la conversion de l'éthanol dans l'azote, accompagnée d'une modélisation cinétique équivalente à celle réalisée ici, permettrait d'obtenir des informations complémentaires sur ce point. Un niveau supplémentaire de modélisation doit être introduit, à savoir la modélisation de la production d'espèces dans la décharge, par résolution de l'équation de Boltzmann pour le mélange gazeux considéré. Ce type de modélisation permettrait de lier au champ électrique réduit la production d'espèces dans la décharge. Les problèmes se posent concernant la détermination du champ électrique réduit à considérer, ainsi que les données de section efficace dans le cas de l'éthanol.





## Chapitre 5

# Association plasma/catalyse

L'utilisation de catalyseurs est très répandue dans l'industrie chimique. On peut citer les procédés d'oxydation sélective pour la production de composés utilisés dans l'élaboration de polymères ou de certains plastiques, les procédés de conversion du gaz naturel en combustible liquide (reformage du méthane, procédé Fisher-Tropsch, synthèse du méthanol), certains procédés utilisés en pétrochimie pour le raffinage des hydrocarbures, les procédés de synthèse de l'ammoniac, de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique, et enfin divers procédés de dépollution comme la désulfuration des effluents gazeux dans le raffinage (Naccache 2005). Les procédés cités précédemment sont des procédés de catalyse dite hétérogène puisque le catalyseur se trouve sous forme solide et les réactants sous forme gazeuse. La recherche menée sur la catalyse a été particulièrement importante ces dernières décennies avec notamment le développement des applications environnementales (Centi, et al. 2002).

Un inconvénient du procédé d'élimination/oxydation des COV par plasma non-thermique étant une relativement faible sélectivité en  $\text{CO}_2$ , l'association du plasma avec un catalyseur d'oxydation a été rapidement envisagée ; l'objectif est d'obtenir une oxydation plus complète de la molécule polluante afin d'augmenter la sélectivité en  $\text{CO}_2$  et de diminuer l'émission de sous-produits. Une oxydation supplémentaire introduite par le catalyseur permettrait en outre d'améliorer le bilan énergétique du procédé puisque le coût d'élimination serait abaissé pour une même consommation d'énergie. Habituellement un catalyseur étant seulement actif à partir d'une certaine température (température dite d'activation ou de light-off), le plasma aura pour effet d'abaisser la température en augmentant le pouvoir d'oxydation du catalyseur et ce, même à température réduite (Whitehead 2010). La majorité des composés organiques volatils peuvent être traités par catalyse thermique mais les températures nécessaires à une

oxydation complète sont extrêmement variables suivant la molécule considérée et atteignent des valeurs relativement élevées pour le traitement de molécules telles que l'éthane ou le méthane (O'Malley et Hodnett 1999).

La catalyse hétérogène met en œuvre une suite de processus physiques et chimiques sur lesquels les effets du plasma sont encore méconnus. La catalyse consiste en une augmentation de la cinétique d'une réaction chimique par l'intermédiaire d'un matériau non consommé par cette opération. Le catalyseur va seulement avoir une influence sur la vitesse de réaction mais non sur les produits de la réaction qui sont, eux, uniquement déterminés par la thermodynamique. Dans le procédé de catalyse hétérogène, les réactants et produits sont dans une phase gazeuse alors que le catalyseur est dans une phase solide. Par opposition à la catalyse hétérogène, il existe la catalyse homogène où réactants, produits et catalyseur sont dans une même phase, habituellement liquide.

La catalyse va permettre de favoriser un (ou des) chemin(s) de réaction différent(s) par rapport au cas sans catalyseur, via un abaissement de la valeur d'énergie d'activation. Si l'énergie nécessaire pour le nouveau chemin de réaction souhaité est inférieure à celle nécessaire à une voie réactionnelle compétitive, alors la réaction voulue sera grandement favorisée par l'emploi du catalyseur.

Les réactions de catalyse ont lieu à la surface uniquement. Une grande épaisseur de catalyseur est donc inutile (quelques centaines de nm suffisent). La réaction sera en revanche fonction de la surface de contact, une plus grande surface de contact entraînant une efficacité plus importante. Pour augmenter la surface de contact, le matériau catalyseur est finement divisé et déposé sur un support. Les supports poreux comme l'alumine sont souvent employés car ils maximisent la surface pour un volume équivalent.

Une réaction de catalyse est une succession de plusieurs étapes :

- adsorption des réactants sur le catalyseur solide
- réaction en surface du catalyseur des espèces adsorbées
- désorption des produits (passage des produits du catalyseur solide à la phase gazeuse)

La première étape est la phase d'activation du catalyseur par un processus d'adsorption de la molécule de réactant sur la surface du catalyseur. Cette étape porte le nom d'adsorption chimique (ou chimisorption). La phase d'activation implique la création d'une liaison chimique entre le réactant et la surface du catalyseur. Du fait de cette liaison, le processus sera spécifique à un couple réactant-catalyseur et seules certaines combinaisons seront

possibles. L'adsorption n'est possible que pour un seul réactant par site de réaction. Lorsque tous les sites sont occupés, le catalyseur devient inefficace. Au final, la molécule chimisorbée possède une réactivité plus importante. Un autre phénomène peut intervenir lors de la première étape, à savoir l'adsorption physique (ou physisorption). Chaque molécule peut réagir avec une surface par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. La physisorption n'active pas le catalyseur mais peut servir de précurseur à un processus de chimisorption. Le processus d'adsorption physique peut aussi servir à déterminer la surface effective d'un catalyseur (méthode BET). La molécule peut se dissocier lors du processus d'adsorption : on parle alors de chimisorption dissociative.

La seconde étape est constituée par les réactions en surface du catalyseur. Ces réactions en surface peuvent être de deux types : la réaction peut avoir lieu entre deux espèces adsorbées (mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood) ou bien entre une espèce adsorbée et une espèce non-adsorbée toujours présente dans la phase gazeuse (mécanisme de type Rideal-Eley). Le premier mécanisme est bien plus probable que le second, dans la mesure où les mécanismes d'interaction gaz-surface sont extrêmement rapides. La cinétique de type Rideal-Eley n'est prépondérante que dans quelques cas particuliers.

La dernière étape est l'étape de désorption de la surface : le produit quitte la surface du catalyseur et repasse dans la phase gazeuse.

Dans le cas du couplage plasma/catalyse, l'introduction d'un catalyseur peut se réaliser de deux manières, suivant que le matériau catalyseur sera placé dans la décharge ou bien en aval. Lorsque le catalyseur est placé après la décharge (catalyseur en post-traitement), le catalyseur n'influe pas sur la décharge, et la décharge va influencer sur le catalyseur uniquement par l'intermédiaire des espèces chimiques ayant une durée de vie suffisamment longue pour pouvoir atteindre la surface du catalyseur. Habituellement, l'ozone est considéré comme l'espèce à longue durée de vie ayant le plus d'influence sur l'activité catalytique. Un second effet, négatif cette fois, peut être l'empoisonnement du catalyseur par une espèce chimique produite dans le réacteur de décharge, comme par exemple le monoxyde de carbone. La deuxième solution consiste à placer le catalyseur directement dans la décharge et peut être réalisée suivant différentes configurations :

- réacteur à lit fixe (packed bed reactor) : le catalyseur est déposé sur des billes placées dans la décharge entre les électrodes. Ce type de réacteur entraîne une forte perte de charge et empêche le traitement de forts débits.

- réacteur à lit fluidisé : le catalyseur et son support sont en mouvement entre les électrodes du fait du flux de gaz
- réacteur avec électrodes catalytiques : le catalyseur est déposé à la surface des électrodes.

Placer le catalyseur dans la décharge peut permettre d'obtenir une meilleure synergie puisque les espèces réactives à faible durée de vie (O atomique, OH) vont pouvoir activer le catalyseur en plus de l'activation par l'ozone. Les décharges peuvent également permettre la création de nouveaux sites de réaction sur le catalyseur ou bien entraîner une modification de sa composition. L'introduction du catalyseur va aussi permettre de modifier les paramètres de la décharge (tension d'amorçage, densité et température électronique) ou le type de décharge en favorisant par exemple le développement de décharges de surface lors de l'utilisation d'un réacteur packed bed. Un désavantage de cette configuration est la désactivation du catalyseur lorsqu'il est placé dans la décharge. Une comparaison de l'efficacité entre un catalyseur placé dans la décharge et un catalyseur placé en aval a été réalisée par Van Durme et al. (Durme, Dewulf, et al. 2007) pour le traitement du toluène et la destruction de l'ozone. Lorsque le catalyseur est placé dans la décharge, la destruction du COV est légèrement supérieure mais la destruction de l'ozone n'est pas réalisée. Le placement du catalyseur en aval du réacteur de décharge donne certes une efficacité de traitement du toluène inférieure, mais permet de traiter efficacement les sous-produits de décharge comme l'ozone.

L'association plasma/catalyse a été largement étudiée pour des applications de réduction des rejets automobiles (deNOx, réduction du monoxyde de carbone) avec des résultats encourageants. Les problématiques de démarrage à froid et de fonctionnement des moteurs en mélange pauvre qui sont maintenant d'actualité dans le domaine automobile (Shelef et McCabe 2000) (Okubo, et al. 2010) (Kirkpatrick, et al. 2011) nécessitent le développement de catalyseurs fonctionnant à beaucoup plus basse température et l'utilisation de procédés annexes comme le plasma. Le traitement des COV contenus dans des effluents gazeux a également été étudié par de nombreux auteurs. La destruction du toluène et de l'acétate de butyle a par exemple été l'objet d'études par Demidiouk *et al.* (Demidiouk, Moon et Chae 2003) où la conversion des molécules polluantes est nettement améliorée par l'ajout d'un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; les concentrations de CO en sortie du montage sont diminuées. Une synergie entre le plasma et le catalyseur est obtenue notamment lors du fonctionnement du catalyseur à relativement basse température (< 200 °C). La synergie a tendance à

augmenter avec la puissance du plasma mais également à devenir moins importante lors de l'augmentation de la température d'utilisation du catalyseur. Ce comportement laisse penser aux auteurs que l'ozone est le principal responsable de l'activité catalytique supplémentaire induite par le plasma. Une augmentation de la sélectivité en  $\text{CO}_2$  est aussi détectée.

### *Synergie plasma/catalyse*

L'objectif de l'association d'un dispositif plasma avec un catalyseur est d'obtenir un effet de synergie, en termes de consommation énergétique, d'élimination du COV-cible et de sélectivité en  $\text{CO}_2$ , définissant l'efficacité globale du procédé. Ainsi, les résultats attendus doivent démontrer une efficacité globale supérieure à la somme des efficacités individuelles du plasma et du catalyseur. Les mécanismes expliquant cette synergie sont encore incertains mais des pistes sont envisagées :

- le plasma pourrait améliorer l'efficacité du catalyseur en faisant désorber les sites de réaction plus rapidement. Si les sites de réaction restent occupés par les produits de réaction, il en résulte une perte de traitement. Le plasma pourrait permettre de libérer les sites plus rapidement.
- le plasma crée des espèces actives qui vont activer le catalyseur. Lorsque le plasma est placé dans la décharge, le catalyseur peut utiliser les radicaux créés par la décharge ainsi que l'ozone. Lorsque le catalyseur est placé en aval de la décharge, le temps de vie des radicaux est trop court pour que ceux-ci puissent atteindre le catalyseur, ce qui signifierait que l'amélioration de la réactivité serait le fait d'une espèce plus stable, donc possédant une plus grande durée de vie, comme l'ozone.
- la porosité du matériau joue également un rôle très important. L'ajout d'un matériau poreux, même inactif chimiquement, peut améliorer la conversion des COV. Ceci est particulièrement vrai si le matériau est placé dans la décharge puisque les pores peuvent retenir les radicaux, augmentant ainsi leur probabilité de réagir avec les molécules polluantes.

L'ozone formé dans la décharge peut réagir à la surface du catalyseur placé en aval pour former de l'oxygène atomique, qui peut lui-même réagir avec les molécules polluantes résiduelles. Le rôle de l'ozone va dépendre fortement du catalyseur utilisé : certains vont bien sûr être plus efficaces que d'autres pour la destruction de l'ozone et l'utilisation de l'oxygène atomique créé à la surface du catalyseur comme réactif (Harling, et al. 2009).

Le développement et l'étude d'un système associant plasma et catalyse représentent un défi particulièrement important puisqu'un grand nombre de paramètres vont intervenir dans les résultats obtenus avec le procédé. Les résultats vont en effet principalement être fonction de la molécule polluante considérée et de sa concentration, de la formulation du catalyseur étudié mais aussi du positionnement du catalyseur (catalyseur dans la décharge ou en aval), du type de support utilisé pour le catalyseur et des caractéristiques physiques qui en découlent (surface équivalente, adsorption), des paramètres d'étude et en particulier du débit de gaz (imposant le temps de résidence dans les réacteurs). La grande variété de ces paramètres rend délicate l'analyse de la littérature sur le sujet, même si les mécanismes physiques et chimiques commencent à être compris un peu plus précisément.

L'étude ici conduite a pour objet l'association du réacteur plasma froid précédemment étudié, avec un catalyseur placé en aval de la décharge. Ce positionnement permet d'observer précisément l'effet du plasma sur le catalyseur car la décharge n'est *a priori* en rien modifiée par la présence du catalyseur, comme c'est le cas lorsque le catalyseur est positionné dans la décharge. Une comparaison peut ainsi être faite avec les résultats de destruction de COV par plasma uniquement. La Figure 5-1 présente un schéma du montage utilisé lors de ces expérimentations. Une bouteille d'air synthétique est utilisée pour la génération d'un flux de gaz chargé en COV à concentration réglable par l'intermédiaire d'un évaporateur contenant le COV sous forme liquide. Le mélange gazeux est injecté dans le réacteur plasma puis passe au travers du catalyseur ou bien est directement envoyé vers les dispositifs d'analyse chimique (FTIR, UV, analyseur de CO<sub>2</sub>). Le réacteur plasma n'est pas équipé d'une ligne de dérivation, contrairement au réacteur catalytique car l'adsorption est négligeable dans le réacteur de décharge.

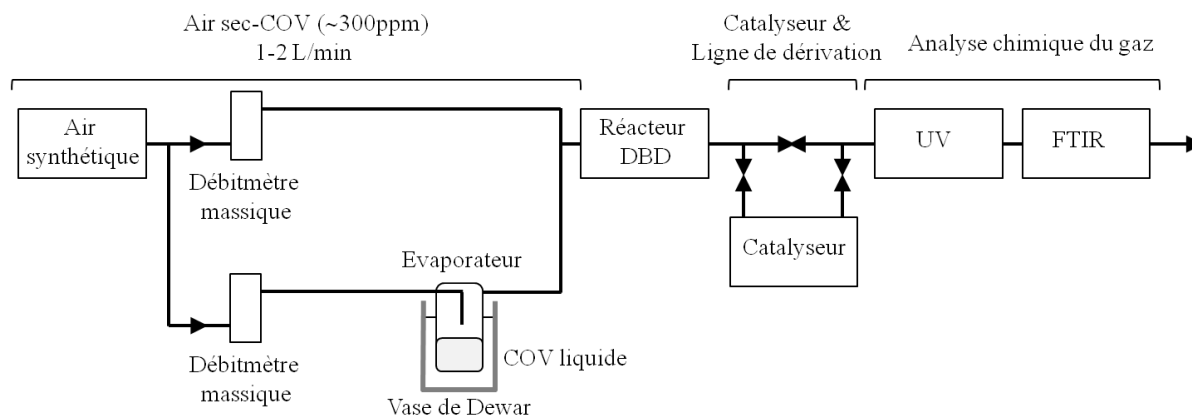


Figure 5-1 : Schéma du montage expérimental utilisé lors des expérimentations sur la catalyse

Le catalyseur majoritairement utilisé est un catalyseur classiquement mis en oeuvre dans le domaine du traitement des effluents de combustion diesel automobiles et est principalement adapté à une température de fonctionnement de 200°C. C'est un catalyseur d'oxydation Pt/Pd placé sur un support cylindrique de cordièrite en nid d'abeille recouvert d'une couche d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (diamètre 1" – longueur 1"). Un matériau adsorbant pour les hydrocarbures est également présent. La charge en métal précieux est de 100 g/ft<sup>3</sup> avec un rapport platine / palladium de 4/1. Le catalyseur est placé environ 40 cm en aval de la décharge et possède un dispositif chauffant pour permettre la régénération entre les expériences. Un chauffage à 300°C permet d'oxyder les molécules adsorbées sur la surface du catalyseur et de désorber produits de réaction.

## 5.1 Expériences préliminaires

### 5.1.1 Effet sur la concentration en ozone

Le catalyseur assure une destruction de l'ozone produit dans la décharge. La destruction de l'ozone par le catalyseur est étudiée en fonction de la puissance injectée dans le plasma (concentration d'ozone en entrée du catalyseur) et de la température du catalyseur.

Une partie de l'ozone produit dans la décharge peut être détruite lors du passage dans le catalyseur. La quantité d'ozone détruite sera fonction de la quantité d'ozone en entrée du catalyseur et de la température de fonctionnement de celui-ci, comme montré sur la Figure 5-2.

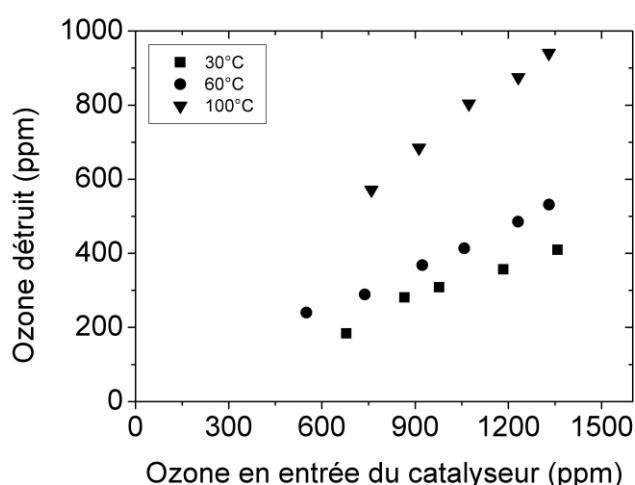


Figure 5-2: Quantité d'ozone détruite par le passage dans le catalyseur en fonction de la concentration d'ozone en entrée.



La quantité d'ozone détruite augmente lorsque la quantité en entrée du catalyseur croît. Une augmentation de la température du catalyseur va permettre d'augmenter le pouvoir de destruction ; elle est particulièrement visible lorsque la température atteint une centaine de degrés.

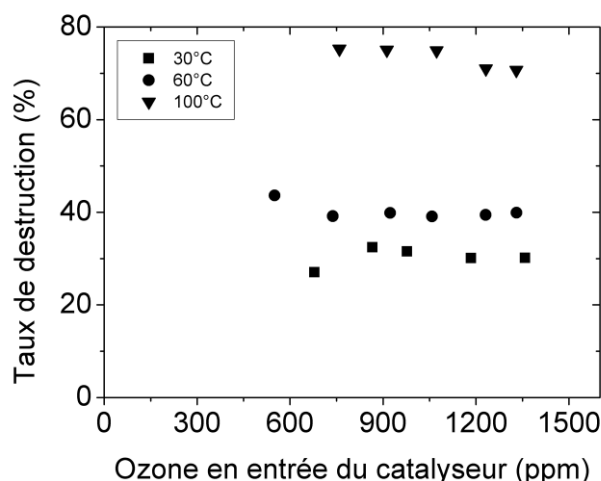


Figure 5-3 : Taux de destruction de l'ozone dans le catalyseur en fonction de la concentration d'ozone initiale.

Lorsque la quantité d'ozone détruite est ramenée à la quantité d'ozone initiale (taux de destruction de l'ozone en pourcentage) on remarque que la valeur est quasi constante en fonction de la quantité d'ozone en entrée (Figure 5-3). Une légère baisse apparaît lorsque les valeurs en entrée sont importantes. Dans la gamme de concentration d'ozone ici considérée, le taux de destruction de l'ozone ne dépend que de la température du catalyseur ; il est d'environ 30% à 30°C, 40% à 60°C et de 75% à 100°C. Les concentrations en ozone restent relativement élevées en sortie car ce type de catalyseur n'est pas optimisé pour sa destruction ; d'autres matériaux tels que le  $\text{MnO}_2$  sont plus adaptés au traitement de l'ozone (Dhandapani et Oyama 1997).

### 5.1.2 Effet du catalyseur sur la concentration en ozone en présence de COV

L'objectif de la partie suivante est de quantifier l'effet du catalyseur sur la concentration en ozone et en  $\text{CO}_2$ , et ce pour les trois molécules précédemment étudiées, à savoir l'éthanol, la méthyléthylcétone et l'acétone. Dans chaque cas, une concentration initiale en COV d'environ 300 ppm est injectée dans le circuit de gaz. Les trois expériences suivent le même protocole expérimental : dans un premier temps, un traitement par l'association plasma/catalyse (passage à travers la décharge et le système catalytique en série), puis

l'utilisation du plasma seul (catalyseur « bypassé ») ; dans un second temps, un traitement par l'association plasma/catalyse afin de vérifier les valeurs obtenues précédemment ; enfin, dans un dernier temps, un passage dans le plasma et le catalyseur mais cette fois en ayant coupé l'alimentation en COV. Les figures 5-4, 5-5 et 5-6 présentent les résultats pour respectivement l'éthanol, l'acétone et la MEK, traités pour une densité d'énergie fixe d'environ 80 J/L (débit de 2 L/min) au niveau du réacteur plasma, et un catalyseur à la température ambiante.

Une première remarque concerne l'ozone. Dans les trois cas, la concentration résiduelle obtenue en ozone en sortie du dispositif couplant le réacteur plasma en amont du catalyseur lors du traitement du COV correspond à la quantité d'ozone obtenue par la décharge dans l'air sans polluant ni catalyseur, à laquelle sont retranchées (i) la quantité d'ozone éliminée par contact avec le catalyseur en absence de polluant et (ii) la quantité d'ozone non produite en présence d'un COV par rapport au cas de l'air sec (réactions compétitives impliquant l'oxygène atomique et conduisant à la production d'ozone ou à l'oxydation du COV). Il apparaît donc que la dégradation catalytique de l'ozone n'est pas liée à la présence de COV. Ainsi, en absence de COV, une fraction de l'ozone est décomposée ; en présence de COV, la même fraction est décomposée, mais donne lieu à une oxydation plus avancée des sous-produits d'oxydation des COV (concentration en  $\text{CO}_2$  augmentée). Une augmentation du taux d'élimination de l'ozone par le catalyseur (sous l'effet d'une montée en température par exemple) devrait alors conduire à une oxydation plus avancée des sous-produits organiques alors que la température d'activation du catalyseur n'est pas atteinte.

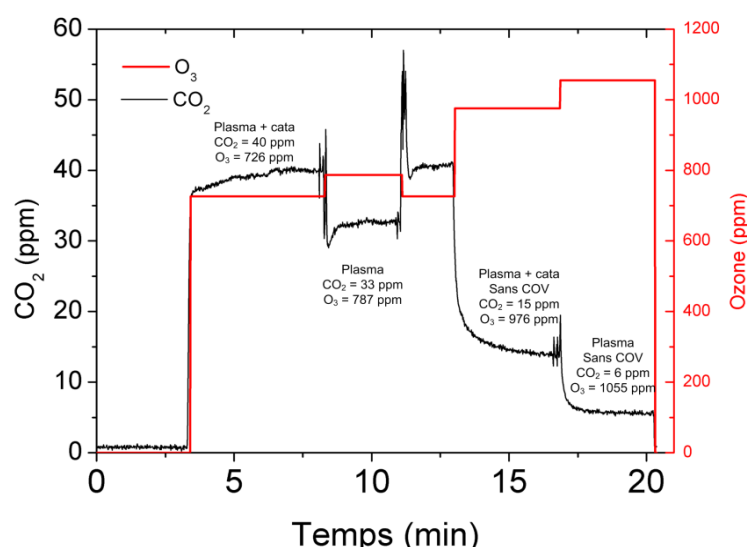


Figure 5-4 : Evolution des concentrations en  $\text{CO}_2$  et en ozone lors du traitement de l'éthanol

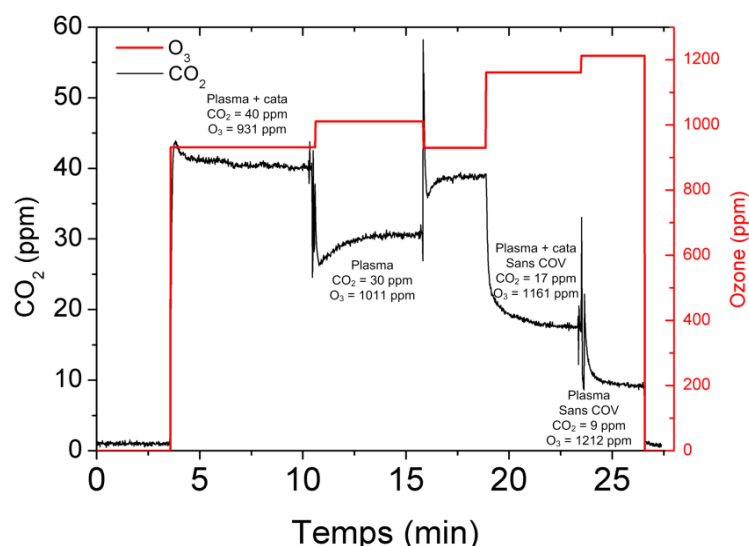


Figure 5-5 : Evolution des concentrations en CO<sub>2</sub> et en ozone lors du traitement de l'acétone

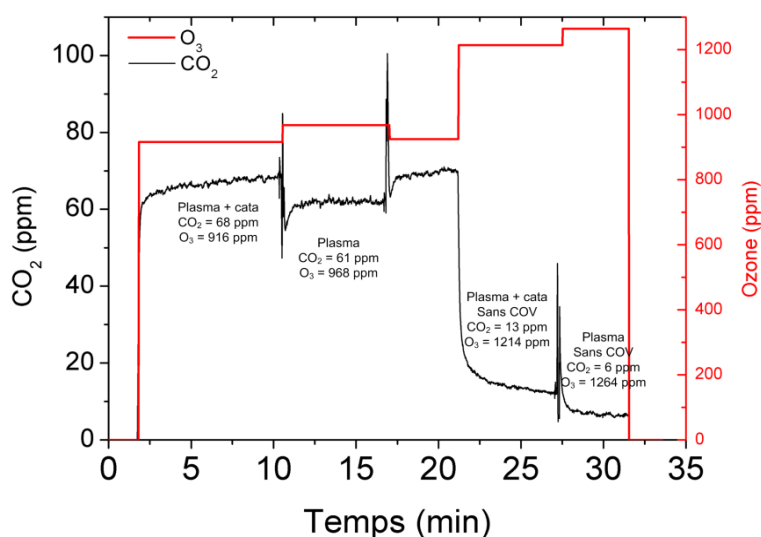


Figure 5-6 : Evolution des concentrations en CO<sub>2</sub> et en ozone lors du traitement de la MEK

La seconde remarque concerne le taux d'élimination des COV de la phase gazeuse. Les principaux résultats, pour les trois molécules, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	plasma seul		couplage plasma / catalyseur	
	taux d'élimination phase gaz (%)	sélectivité en CO <sub>2</sub> (%)	taux d'élimination phase gaz (%)	sélectivité en CO <sub>2</sub> (%)
Ethanol	34,5	14	50	13
Acétone	19	16	49	8,5
MEK	21	11,5	41	8

On observe que le taux d'élimination du COV de la phase gazeuse augmente significativement quand le dispositif catalytique est disposé en aval du réacteur plasma. Cette augmentation d'efficacité s'accompagne d'une augmentation de la concentration en  $\text{CO}_2$  à la sortie du réacteur. Toutefois, la sélectivité en  $\text{CO}_2$  chute (particulièrement dans le cas de l'acétone). Ceci signifie donc qu'une quantité importante de COV (ou ses produits d'oxydation partielle) est en réalité stockée dans le matériau du catalyseur (support et catalyseur lui-même). De plus, on ne peut exclure qu'une partie du  $\text{CO}_2$  formé lors des processus catalytiques soit elle aussi stockée.

Le passage du flux chargé en COV dans le dispositif catalytique va permettre de diminuer la concentration en sortie en COV. Ceci peut donc être dû à deux processus : le premier est un processus d'adsorption sur la surface du support de catalyseur ; le second est un processus d'oxydation mettant en jeu le catalyseur lui-même, en interaction avec l'ozone issu de la décharge. Afin d'investiguer ce mécanisme, une nouvelle série d'expériences a été conduite sur l'éthanol (320ppm). La Figure 5-7 représente les différents taux de conversion obtenus en amont et en aval du catalyseur, en fonction de la densité d'énergie lors du traitement à un débit de 2 L/min. Le catalyseur était maintenu à une température de 30°C.

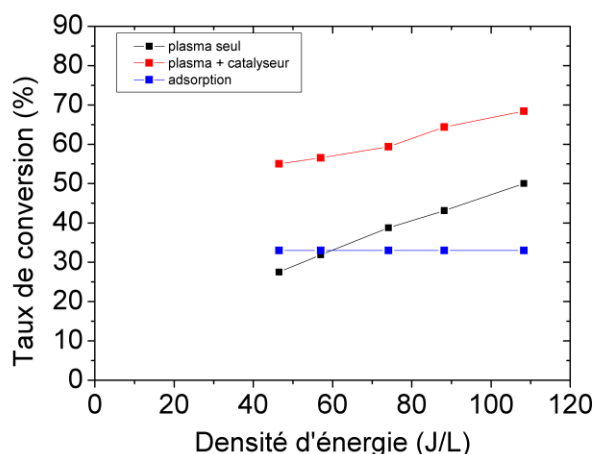


Figure 5-7 : Taux de conversion de l'éthanol avec et sans catalyseur en fonction de la densité d'énergie

Le taux d'élimination de l'éthanol de la phase gazeuse est bien augmenté par l'ajout d'un catalyseur en aval du réacteur plasma. La question est de déterminer si cette diminution est bien le fait d'une réaction catalytique d'oxydation induite par l'ozone produit dans la décharge, ou bien s'il s'agit uniquement d'un processus d'adsorption sur les surfaces du support de catalyse. Le contact du flux chargé en éthanol avec le catalyseur conduit à une forte réduction de la concentration en sortie (environ 32%). La concentration en  $\text{CO}_2$  reste

nulle, ce qui atteste l'absence de réaction catalytique en absence de décharge (pas d'ozone atteignant le catalyseur) pour une température de 30°C. Cette diminution vient donc de l'adsorption des molécules sur la surface du catalyseur.

Le catalyseur est alors traité par chauffage à plus de 300°C sous flux d'air, ce qui va provoquer l'oxydation des molécules retenues sur la surface, les transformant en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (Figure 5-8). La concentration de CO<sub>2</sub> augmente en même temps que la température, jusqu'à atteindre 794 ppm après environ 45 minutes. Les rebonds lors de la décroissance sont dus à la coupure intempestive du système de chauffage. La régénération du catalyseur permet de réaliser des expériences avec des conditions initiales connues.

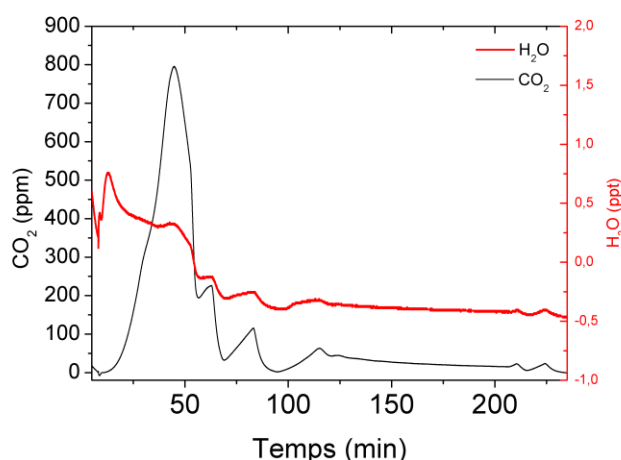


Figure 5-8 : CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O en sortie de catalyseur lors du chauffage à 300 °C

## 5.2 Expériences avec catalyseur régénéré

### 5.2.1 Catalyseur à température ambiante

Après régénération, l'adsorption devient prépondérante durant les premiers instants de mise en contact du flux chargé en COV avec le dispositif catalytique ; cette adsorption diminue fortement après 7 minutes, puis évolue de façon plus lente, de manière quasi-linéaire (Figure 5-9). La persistance de cette adsorption présente un problème du point de vue de l'interprétation des résultats et en particulier de l'efficacité de la catalyse sur l'oxydation du COV.

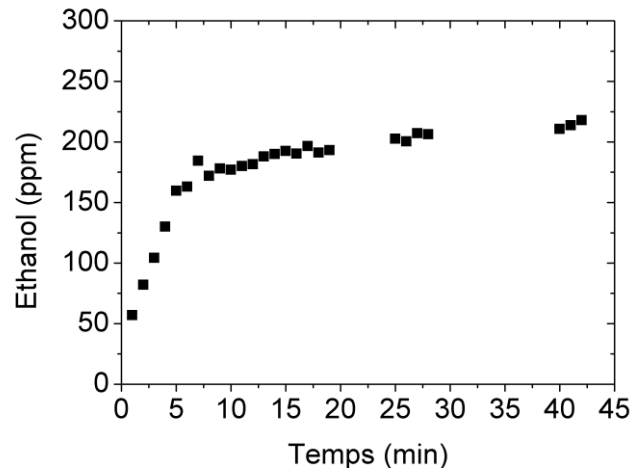


Figure 5-9 : Evolution de la concentration d'éthanol en sortie du catalyseur ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sans dispositif de traitement plasma (320 ppm d'éthanol)

La première expérience de traitement de l'éthanol par association plasma-catalyse – avec catalyseur régénéré – a été réalisée sur une durée de 90 minutes qui permet d'obtenir une adsorption relativement lente comparée aux premières 10 minutes. Néanmoins, l'adsorption représente toujours la majeure partie du déficit en l'éthanol en sortie de catalyseur. L'objectif est ici de détecter une quelconque activité catalytique à basse température lorsque le plasma est associé au catalyseur. La Figure 5-10 présente l'évolution de la concentration en éthanol en sortie du montage lors du traitement de 320 ppm d'éthanol par plasma seul, catalyseur seul et par association plasma-catalyse (intervenant à  $t=65$  min. pour l'expérience « catalyseur seul » et  $t = 1$  min. pour l'expérience « plasma + catalyseur »).

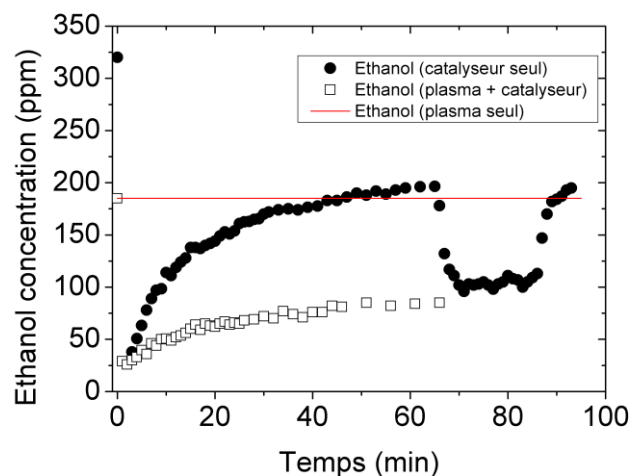


Figure 5-10 : Evolution de la concentration en éthanol en sortie du montage lors du traitement de 320 ppm d'éthanol par plasma seul, catalyseur seul et par association plasma-catalyse

Lors de l'utilisation du catalyseur seul à 30 °C, la concentration en éthanol chute immédiatement après insertion du catalyseur dans le flux de gaz. L'adsorption est responsable de cette baisse de la concentration dans le cas d'un fonctionnement avec un catalyseur propre, comme c'est le cas dans cette expérience. La concentration en éthanol augmente rapidement durant les 30 premières minutes de traitement puis beaucoup plus lentement par la suite, indiquant une saturation du catalyseur longue à obtenir. Après 60 minutes, la concentration en éthanol en sortie du catalyseur est de 196 ppm, ce qui correspond à un taux d'élimination de 38 % (différence : -124 ppm). Lors du fonctionnement avec le catalyseur seul, ni CO ni CO<sub>2</sub> (Figure 5-11) ne sont détectés en sortie, attestant ainsi de l'inactivité du catalyseur à cette température. Les concentrations de sortie en éthanol, CO et CO<sub>2</sub> lors du traitement de l'effluent par le réacteur plasma seul sont indiquées sur les figures 5-10 et 5-11 par un trait rouge. La concentration en éthanol est stable à 185 ppm soit un taux de conversion de 42 % (différence : - 135 ppm) et les concentrations en CO et CO<sub>2</sub> sont de 43 ppm chacune.

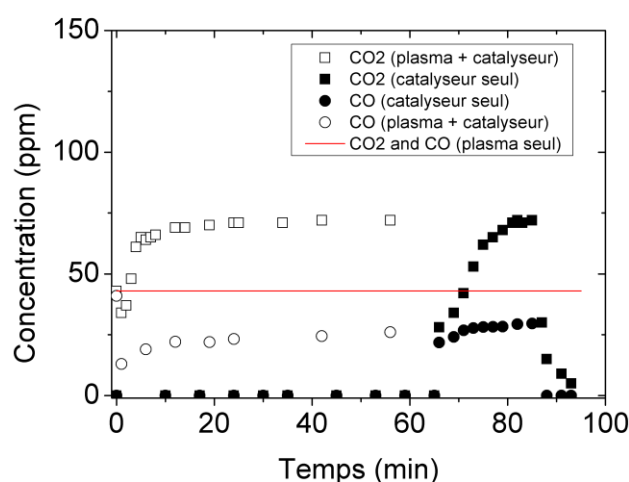


Figure 5-11 : Evolution de la concentration en CO et CO<sub>2</sub> en sortie du montage lors du traitement de 320 ppm d'éthanol par plasma seul, catalyseur seul et par association plasma-catalyse

Lors de l'association du plasma et du catalyseur, la concentration en éthanol baisse brusquement lors de l'insertion du catalyseur dans le montage, toujours à cause de l'adsorption très forte de celui-ci. La concentration en sortie augmente ensuite jusqu'à atteindre une valeur de 85 ppm après 60 minutes. L'augmentation de la concentration de sortie à cause de la saturation progressive du catalyseur est beaucoup plus lente que dans le cas de l'utilisation du catalyseur seul, parce que la concentration en entrée du catalyseur est plus faible, une partie ayant déjà été traitée par le plasma. De plus, on ne peut pas exclure un processus de désorption introduit par les espèces créées dans la décharge (en

particulier l'ozone). Lors de l'association plasma-catalyse, la concentration en  $\text{CO}_2$  augmente et passe de 43 ppm lors du traitement par la décharge seule, à 72 ppm. Dans le même temps, le CO diminue puisque sa concentration est de 26 ppm après le catalyseur contre 43 ppm en entrée. On peut noter que dans cette expérience, la perte en CO ne correspond pas au gain en  $\text{CO}_2$ . Même si on peut penser que le catalyseur a une action sur la conversion du CO en  $\text{CO}_2$  (application primaire de ce type de catalyseur Pd/Pt), une partie du  $\text{CO}_2$  produit dans le catalyseur sous l'action du plasma provient soit de l'oxydation de l'éthanol (bien que cela soit peu probable) soit plus vraisemblablement de l'oxydation de sous-produits de décharges. L'influence du catalyseur se traduit sur les sélectivités en CO et  $\text{CO}_2$  par une forte diminution de la sélectivité en CO (Figure 5-12) alors que la valeur de sélectivité en  $\text{CO}_2$  (Figure 5-13) tend à atteindre celle obtenue avec le plasma seul (avec un taux d'élimination du COV de la phase gazeuse approchant 75%). Il convient également de remarquer que la sélectivité en CO et  $\text{CO}_2$  est calculée sur la base de la de la quantité de COV (en équivalent carbone) ayant été convertie, soit la différence entre la concentration d'entrée et de sortie du réacteur en COV (éthanol) dans le cas du traitement plasma ; dans le cas du traitement par couplage plasma/catalyse, cette différence ne peut être uniquement attribuée à une conversion, mais également à un stockage sur le matériau catalytique. La notion de sélectivité en en CO,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ) est donc ici à considérer avec précaution.

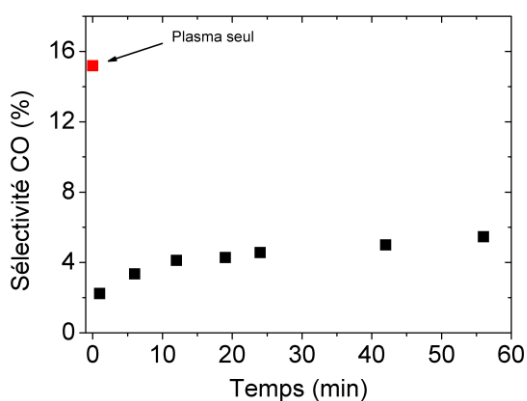


Figure 5-12 : Sélectivité en CO lors du fonctionnement avec décharge seule et association plasma/catalyse

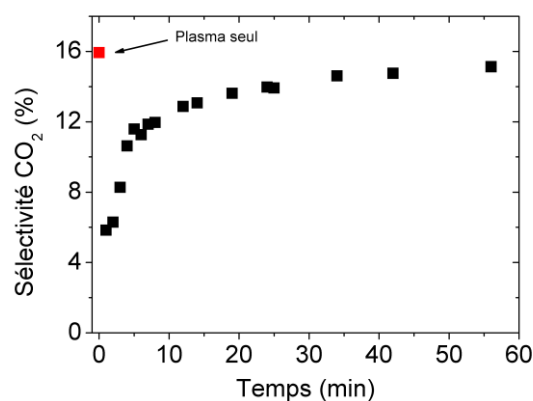


Figure 5-13 : Sélectivité en  $\text{CO}_2$  lors du fonctionnement avec décharge seule et association plasma/catalyse

La sélectivité totale en  $\text{CO}_x$  a diminué, passant de 30% lors du fonctionnement avec la décharge seule, à 20% pour l'association plasma/catalyseur. Comme mentionné plus haut, la diminution de la sélectivité totale en  $\text{CO}_x$  est certainement apparente et résulte de l'adsorption du COV (et produits partiellement oxydés) sur le catalyseur. La sélectivité propre



en  $\text{CO}_2$ , qui correspond au rapport de concentration  $\text{CO}_2 / \text{CO}_x$  en sortie du montage, est nettement augmentée par l'introduction du catalyseur, passant de 51% à près de 75% (Figure 5-14). L'augmentation de la sélectivité propre en  $\text{CO}_2$  peut être le résultat d'une oxydation du CO par le catalyseur, mais aussi d'une oxydation complète de sous-produits de décharges.

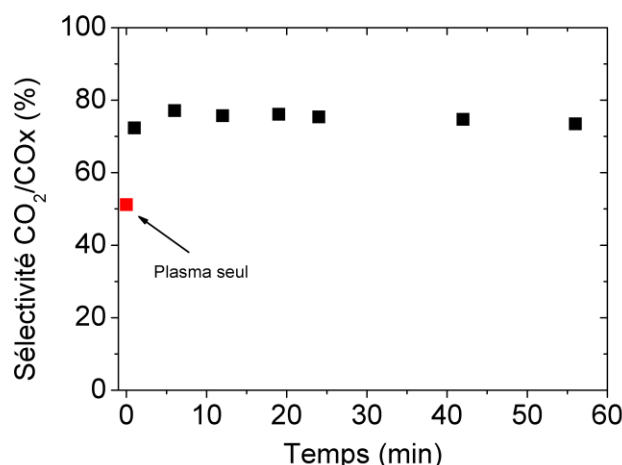


Figure 5-14 : Evolution de la sélectivité propre en  $\text{CO}_2$  lors du fonctionnement en décharge seule puis en association avec un catalyseur

Comme attendu, l'introduction du catalyseur entraîne une forte diminution de la concentration d'ozone en sortie de réacteur qui était de 1 045 ppm lors du fonctionnement avec le plasma seul et s'établit à 550 ppm lors du fonctionnement avec le catalyseur. Toutefois, une augmentation quasi linéaire de la concentration en ozone est observée en fonction du temps, ce qui constitue une preuve supplémentaire de la perte d'efficacité du catalyseur résultant d'une diminution progressive du nombre de sites catalytiques actifs.

### 5.2.2 Conditionnement dynamique de la température du catalyseur

La différence d'efficacité de traitement entre un catalyseur fonctionnant seul (mode thermique uniquement) et un catalyseur précédé d'une décharge électrique (mode thermique + plasma) peut être mise en évidence par la courbe présentant l'efficacité d'élimination de du COV de la phase gazeuse en fonction de la température du catalyseur. Dans le cas d'un traitement de l'effluent gazeux par le catalyseur seul, cette courbe, généralement désignée par le terme de courbe de « light-off », permet de déterminer la température d'activation du catalyseur vis-à-vis d'une espèce. Dans le cadre de cette étude, cette courbe doit permettre de mettre en relief la baisse de la température d'activation du catalyseur lors de son association avec le plasma. La courbe de light-off a donc été obtenue en appliquant au

monolithe du catalyseur une rampe de température de 5°C/min. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la Figure 5-15 où les concentrations résiduelles en éthanol et en CO<sub>2</sub> en sortie du montage sont représentées en fonction de la température du catalyseur.

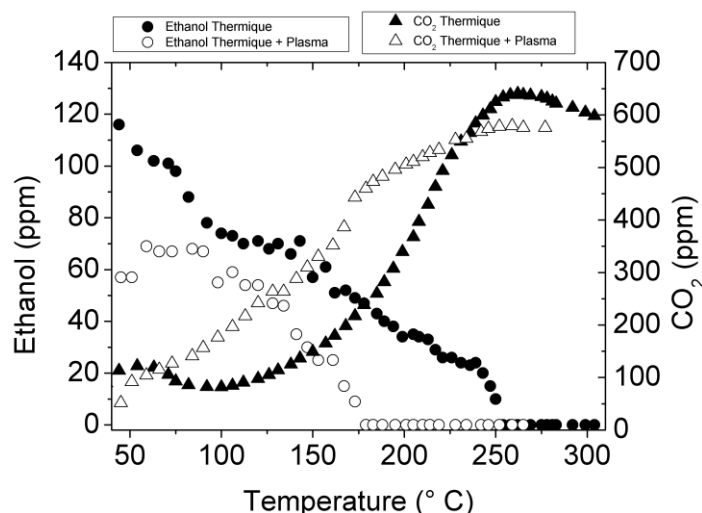


Figure 5-15 : Courbes de Light-off dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur seul et d'une association plasma/catalyseur (concentration en éthanol : 310 ppm, débit air : 2 L/min, densité d'énergie : 80 J/L ).

Le traitement par la décharge en amont du catalyseur permet d'améliorer l'efficacité d'élimination de l'éthanol de la phase gazeuse par rapport au traitement par le catalyseur seul. La concentration en éthanol passe sous la limite de détection pour une température de 250 °C pour le catalyseur seul et de 175 °C pour l'association plasma/catalyseur. L'application de la décharge a donc *a priori* permis de diminuer la température d'activation du catalyseur. Toutefois, en raison de l'adsorption de l'éthanol sur le support du catalyseur, la notion d'activation catalytique ne peut être discutée par la seule comparaison des concentrations en COV en sortie du dispositif de traitement. En revanche, la comparaison des courbes de concentration en CO<sub>2</sub> permet de constater une amélioration de la conversion de l'éthanol en CO<sub>2</sub> par l'association plasma/catalyse. La concentration en CO<sub>2</sub> issue du traitement par plasma seul est de 44 ppm. L'introduction du catalyseur va dans un premier temps faire diminuer la concentration de sortie, vraisemblablement à cause de l'adsorption toujours prépondérante durant les premiers instants de fonctionnement. A partir de 65 °C, la concentration en CO<sub>2</sub> avec l'association plasma/catalyse est supérieure à celle correspondant au fonctionnement avec le catalyseur seul. Pour une température de 150 °C, la sélectivité apparente (compte-tenu des remarques précédentes) en CO<sub>2</sub> passe de 30 % pour le catalyseur seul à 60 % pour l'association plasma/catalyse. Au-delà de 200 °C, pour le catalyseur activé en mode thermique uniquement, la courbe du CO<sub>2</sub> présente une

augmentation excessive (au-delà des 600 ppm correspondant à la conversion totale de l'éthanol) due au traitement retardé des molécules adsorbées (éthanol et sous-produits) durant les premiers instants de fonctionnement.

L'analyse du déficit en carbone à la sortie du montage permet de se rendre compte des limites de ce genre d'expérience, notamment dans notre cas où l'effet de l'adsorption par le catalyseur se combine à l'effet catalytique. La Figure 5-16 présente le déficit en carbone (ppm équivalent C) en sortie de montage, en fonction de la température du catalyseur. Dans le calcul du carbone manquant, les sous-produits de décharge ne sont pas pris en compte, mais uniquement le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CO}$ .

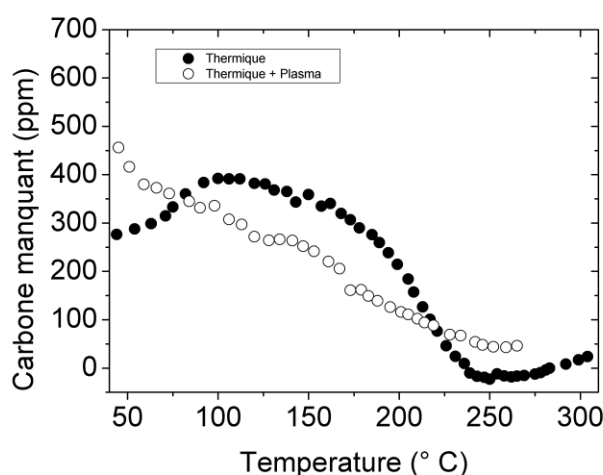


Figure 5-16 : Déficit au bilan carbone

On constate globalement que le déficit en carbone est très élevé durant la plus grande partie de l'expérience. Par comparaison, le carbone manquant lors du fonctionnement avec le plasma seul est de 250 ppm. Lorsque la température est inférieure à 75 °C, le carbone manquant est plus élevé dans le cas de l'association plasma/catalyse que dans celui avec le catalyseur seul : cela peut s'expliquer par la formation de sous-produits dans la décharge. Ces sous-produits n'étant pas pris en compte dans le calcul, un certain nombre d'atomes de carbone sont contenus dans ces espèces. Sur la plus grande partie de la plage de variation de la température, le déficit en carbone est supérieur dans le cas du fonctionnement avec le catalyseur seul : dans ce cas on soupçonnera une différence d'adsorption entre les deux expériences. Dans le cas de l'association plasma/catalyseur, l'adsorption sera plus faible étant donné qu'une partie de l'éthanol a été préalablement convertie en  $\text{CO}_2$  ou en  $\text{CO}$  dans la décharge.

Les expériences précédentes ont mis en évidence l'utilité d'associer plasma et catalyse dans un même procédé. Le catalyseur permet en effet de diminuer les rejets en CO et d'augmenter la concentration en CO<sub>2</sub>. Le plasma permet d'abaisser la température d'activation du catalyseur par l'intermédiaire des espèces réactives créées dans la décharge. Toutefois, l'adsorption présente dans le catalyseur, notamment lorsque celui-ci a été préalablement régénéré, est bien trop importante pour pouvoir chiffrer précisément l'augmentation d'oxydation totale de l'éthanol. Afin de pouvoir statuer clairement sur l'efficacité de conversion de l'association plasma + catalyseur et sur la présence ou non d'une synergie nettement définie entre le plasma et le catalyseur, une série d'expériences a été réalisée sur des durées suffisamment longues pour découpler les effets catalytiques des phénomènes d'adsorption physique.

### 5.2.3 Expériences longues durées

Ces expériences ont été conduites au laboratoire de traitement de l'air d'EDF R&D sur le site des Renardières. Un analyseur de C total par FID (Flame ionization Detector) permet la mesure de la concentration d'éthanol en entrée du montage. En sortie de dispositif de traitement, l'éthanol résiduel ainsi que ses produits d'oxydation (hors CO et CO<sub>2</sub>) seront détectés. Les résultats présentés dans ce qui suit sont exprimés en ppm, un coefficient de réponse identique pour l'éthanol et ses sous-produits d'oxydation partielle ayant été adopté. La température du catalyseur est régulée par l'intermédiaire d'un régulateur PID permettant un réglage de celle-ci à la fois rapide et précis. Comme précédemment, le catalyseur est régénéré entre deux expériences par chauffage à environ 300°C durant 2 heures sous flux d'air. Le débit d'air sec est fixé à 2 L/min et la concentration initiale en éthanol est ajustée à environ 300 ppm. Les expériences sont réalisées à 20°C, 50°C et 100°C comme température de consigne du catalyseur.

#### *T = 20 °C*

La Figure 5-17 présente la concentration en éthanol en sortie du montage pour différentes configurations : catalyseur seul, plasma seul, association plasma + catalyseur. La densité d'énergie imposée au niveau du réacteur plasma est fixée à 180 J/L (soit 6W).

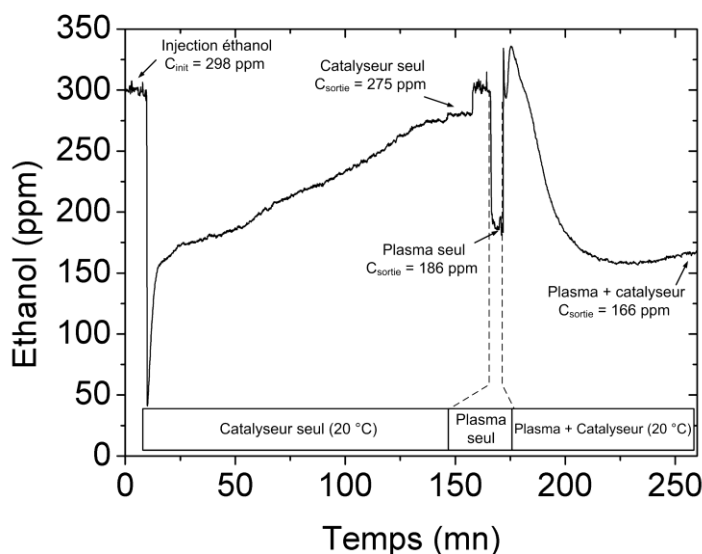


Figure 5-17 : Evolution de la concentration de sortie en éthanol pour un catalyseur à 20 °C

A  $t = 0$  min, 298 ppm d'éthanol sont injectés dans le circuit sans passer dans le catalyseur qui est en bypass. A  $t = 10$  min, le flux passe au travers du catalyseur seul. La concentration en sortie baisse considérablement à cause de la forte adsorption lorsque le catalyseur est régénéré. Le catalyseur va alors perdre progressivement sa capacité d'adsorption. La perte est forte durant les 8 premières minutes puis est plus lente. Le taux de saturation entre la 25<sup>e</sup> et la 134<sup>e</sup> minute est de 0,92 ppm/min. Ce taux est environ deux fois supérieur à celui obtenu lors d'une expérience précédente où le plasma était en fonctionnement (0,53 ppm/min). Le plus faible taux de saturation observé lors de l'association avec le plasma peut provenir soit d'un effet direct de l'ozone créé dans le plasma, qui vient désorber les sous-produits de la surface du catalyseur, soit de la moindre concentration d'éthanol atteignant le catalyseur dans le cas de l'association plasma-catalyse (~185 ppm), à cause de la conversion d'une fraction de l'éthanol par le plasma seul.

Un régime stable est atteint après environ 130 minutes de fonctionnement. La concentration en sortie du catalyseur est de 275 ppm, valeur très proche de la concentration d'entrée. On peut considérer que le catalyseur est proche de la saturation et que son adsorption devient très faible. On a donc un différentiel d'environ 20 ppm entre l'entrée et la sortie du catalyseur, dû à de l'adsorption résiduelle. A  $t = 166$  min, le plasma est mis en fonctionnement sans catalyseur en aval. La concentration en sortie de réacteur est alors de 186 ppm. A  $t = 171$  min, le catalyseur est associé en série au plasma. On constate dans un premier temps une augmentation de la concentration d'éthanol, la valeur dépassant même la concentration d'entrée. Cela résulte de la désorption de l'éthanol et de ses sous-produits du

catalyseur par action de l'ozone ou par chauffage indirect du catalyseur par le dispositif plasma. La concentration diminue alors quasi linéairement avec le temps pour atteindre une valeur stable d'environ 166 ppm. On peut constater que la valeur de la concentration de sortie lors de l'association plasma + catalyseur n'est inférieure que de 20 ppm à la concentration de sortie avec le plasma seul.

### *T = 50 °C*

La Figure 5-18 présente la concentration d'éthanol en sortie du montage pour différentes configurations : catalyseur seul, plasma seul et association plasma + catalyseur ; la densité d'énergie du plasma étant de 123 J/L.

L'injection initiale de COV est de 302 ppm. A  $t = 6$  min, le plasma est mis en fonctionnement (amplitude max : 10,35 kV,  $f = 2,02$  kHz,  $P = 4,1$  W soit 123 J/L). La concentration en éthanol à la sortie du réacteur plasma est de 221 ppm, soit un abattement de 28 %. A  $t = 9$  min, le catalyseur préalablement régénéré est mis en série avec le plasma. Les 5 premières minutes qui suivent la mise en série du catalyseur présentent une forte augmentation de la concentration en sortie. L'augmentation se fait plus lente jusqu'à atteindre 212 ppm. La concentration reste stable durant une longue période attestant qu'un état d'équilibre a été atteint. Entre  $t = 198$  min et  $t = 204$  min, le catalyseur est by-passé afin d'observer la destruction par le plasma seul. La concentration après le plasma est de 224 ppm, soit une variation de 3 ppm par rapport à la mesure du début. Le plasma est ensuite stoppé afin d'observer l'effet du catalyseur seul. Le catalyseur sature rapidement et la concentration en sortie du catalyseur devient égale à la concentration en entrée. Une différence de 10 ppm est donc obtenue par l'association plasma-catalyse.

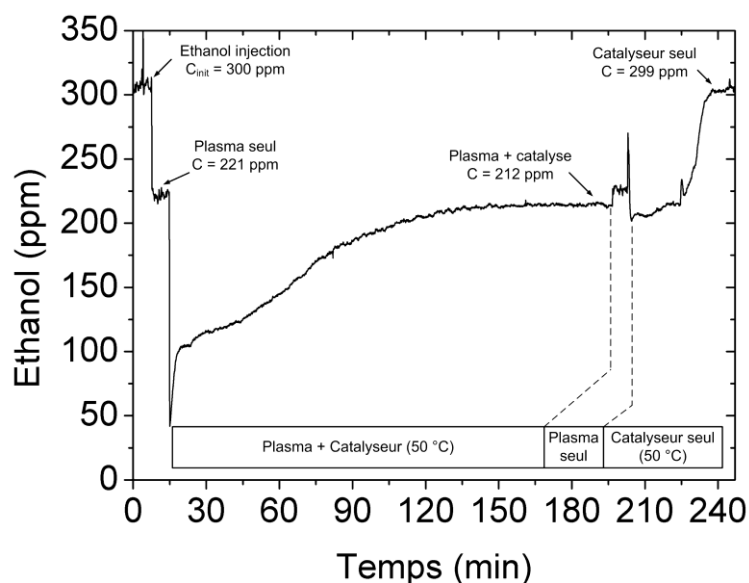


Figure 5-18 : Evolution de la concentration de sortie en éthanol pour un catalyseur à 50 °C

### $T = 100$ °C

La Figure 5-19 présente la concentration d'éthanol en sortie du montage pour différentes configurations : catalyseur seul, plasma seul, association plasma + catalyseur. La densité d'énergie du plasma étant de 130 J/L.

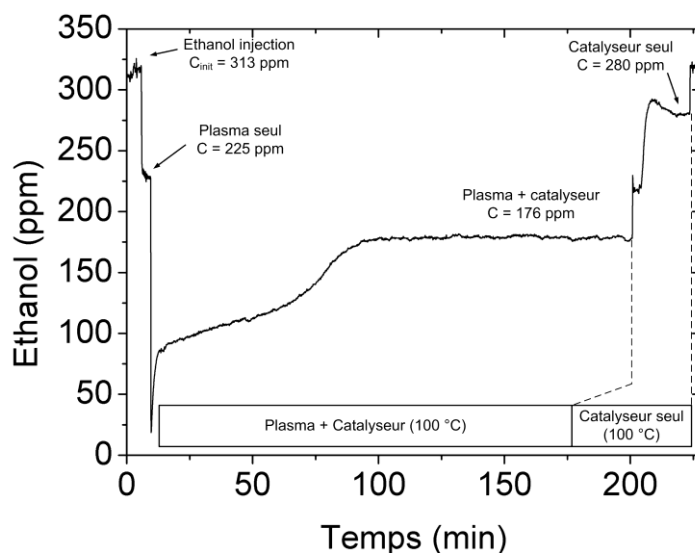


Figure 5-19 : Evolution de la concentration de sortie en éthanol pour un catalyseur à 100 °C

L'injection initiale de COV est de 313 ppm. A  $t = 6$  min, le plasma est mis en fonctionnement (amplitude max : 10,35 kV,  $f = 2,02$  kHz,  $P = 4,3$  W soit 130 J/L). La concentration en éthanol à la sortie du réacteur plasma est de 225 ppm, soit un abattement de 28 %. A  $t = 9$  min, le catalyseur préalablement régénéré est mis en série avec le plasma. Les 5 premières minutes qui suivent la mise en série du catalyseur présentent une forte augmentation de la concentration en sortie. L'augmentation devient ensuite linéaire durant 45 minutes. La concentration augmente ensuite brutalement jusqu'à atteindre 176 ppm. La concentration reste stable durant une longue période, attestant qu'un état d'équilibre a été atteint. La différence entre le plasma seul et l'association plasma-catalyse est de 49 ppm. A  $t = 200$  min, le plasma est éteint. La valeur de la concentration après le catalyseur seul se stabilise à 280 ppm, soit un différentiel de 33 ppm. Le plasma semble avoir un effet sur le catalyseur puisqu'une différence de 20 ppm est obtenue lors de l'association plasma-catalyse par rapport à la somme de la conversion du plasma seul et du catalyseur seul.

Sur la gamme de température explorée ( $20^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$ ) une très faible synergie a été observée lors du couplage des deux procédés plasma froid/catalyse. Toutefois, il convient de rappeler que le FID détecte également les sous produits d'oxydation partielle de l'éthanol. De plus, les productions de CO et de  $\text{CO}_2$  n'ont pu être mesurées au cours de ces expériences. Il est donc difficile de statuer sur l'efficacité de la combinaison plasma/ catalyse sans prise en compte des sous-produits d'oxydation du polluant initial.

## 5.3 Effet du catalyseur sur les sous-produits

### 5.3.1 Ethanol

La comparaison des spectres FTIR obtenus après traitement par le plasma seul ou bien par l'association plasma-catalyse montre comme attendu une diminution de CO et d' $\text{O}_3$  accompagnée d'une augmentation de  $\text{CO}_2$ . Le catalyseur permet également de diminuer la concentration en  $\text{HNO}_3$  en sortie, vraisemblablement retenu dans le catalyseur par adsorption. Les spectres obtenus pour deux températures de catalyseur (Figure 5-20) font apparaître que le catalyseur permet de diminuer les concentrations d'acide formique ainsi que de PAN. Les concentrations de formaldéhyde et d'acétaldéhyde ont, elles, tendance à augmenter avec la température, à cause de l'accroissement de la transformation de l'éthanol avec la température.



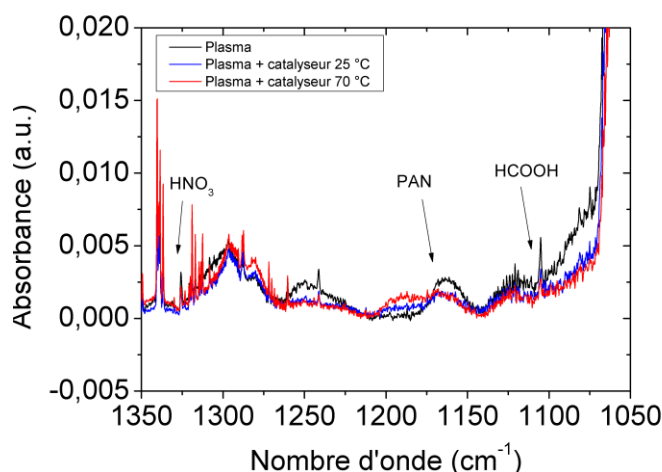


Figure 5-20 : Comparaison des spectres FTIR du traitement de l'éthanol avec et sans présence du catalyseur

Le  $N_2O_5$  est également totalement absent de l'effluent lorsqu'un catalyseur est inséré.

### 5.3.2 Acétone et MEK

L'analyse des spectres de l'acétone et de la MEK laisse apparaître une diminution des sous-produits de décharge comme l'ozone, le CO, le  $N_2O_5$  ou le  $HNO_3$ .

## 5.4 Expérience sur catalyseur $MnO_2$

L'utilisation de catalyseur à base de métaux non nobles comme le cuivre, le nickel, le chrome, le cobalt ou bien le manganèse, est une alternative intéressante du point de vue applicatif afin de diminuer les coûts des catalyseurs utilisés. Ces éléments peuvent être employés pour des applications de catalyse aussi bien dans le secteur automobile pour l'oxydation du CO ou des HC (Skoglundh et Fridell 2004) que dans le secteur industriel pour l'oxydation de COV (Ojala et al. 2011). Parmi ces catalyseurs, les formulations à base d'oxyde de manganèse et particulièrement le  $MnO_2$ , intéressent la communauté scientifique du fait du fort pouvoir de conversion de l'ozone attribué à ces matériaux. La conversion de COV aromatique tel que le toluène a put être largement augmentée par l'introduction d'un catalyseur à base de  $MnO_2$  en post-décharge (Delagrangé, Pinard et Tatibouët 2006) (Subrahmanyam, Renken et Kiwi-Minsker 2010) (Guo, et al. 2010) ainsi que celle du benzène (Futamura, et al. 2002).

La capacité du  $\text{MnO}_2$  à convertir l'ozone semble être la cause de son efficacité importante sur le traitement de COV. D'après Futamura (Futamura, et al. 2002), l'ozone adsorbé sur la surface du catalyseur forme de l'oxygène atomique, plus réactif que l'ozone lui-même, et permet donc d'augmenter la conversion du polluant. L'étude de Guo (Guo, et al. 2010) se focalise sur la production de radical hydroxyle. L'augmentation de la conversion dans le catalyseur se traduit par une diminution de la concentration de OH pouvant laisser penser à une augmentation de la réactivité de OH avec le polluant sur la surface du catalyseur. L'importance de OH sur la décomposition du toluène est un résultat connu, même pour une décharge seule. Pour une molécule dont la réactivité avec OH est moins prépondérante comme l'éthanol par exemple, il n'est pas sûr que l'augmentation de la réactivité de OH sur la surface du catalyseur puisse être une explication universelle. Une comparaison de la conversion du toluène entre un catalyseur Ag/alumine et  $\text{MnO}_2$ /alumine effectuée par Whitehead (Whitehead 2010) attribue la conversion plus importante du COV par un catalyseur  $\text{MnO}_2$  à une augmentation du nombre de sites actifs du catalyseur par l'action du plasma. Cette modification du nombre de sites pourrait s'expliquer par un changement de l'état d'oxydation d'ions Mn (ions  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  par exemple) à la surface du catalyseur créant ainsi de nouveaux sites catalytiques.

La présente expérimentation sur la conversion de l'éthanol par l'association plasma et catalyseur  $\text{MnO}_2$  n'a pas pour ambition d'améliorer la compréhension des processus mis en œuvre dans le catalyseur lui-même mais uniquement d'obtenir un aperçu de la performance d'un tel catalyseur sur la conversion d'un alcool, comparé au catalyseur à base de métaux nobles utilisé précédemment. Ces expériences s'inscrivent dans le cadre du projet ANR PECCOVAR (programme Ecotech 2009), ayant pour partenaires EDF, le LPGP, le LACCO et Supélec. Le catalyseur  $\text{MnO}_2$  a été fourni par le LACCO.

Le  $\text{MnO}_2$  est utilisé ici sous forme de poudre. L'expérience suivante est réalisée avec 2 grammes de catalyseur. Aucun dispositif additionnel de chauffage n'est employé. La densité d'énergie de la décharge sera fixée à 130 J/L (soit 4,3W) pour un débit d'air sec de 2 L/min. Comme pour les expérimentations avec le catalyseur platine-palladium, l'adsorption et le fait d'utiliser un catalyseur neuf ou bien saturé va modifier de manière importante les résultats. La Figure 5-21 présente les résultats obtenus avec un catalyseur préalablement saturé permettant une adsorption en éthanol par le catalyseur quasi nulle. La concentration en éthanol au début de l'expérience est de 450 ppm. Cette concentration relativement stable durant le passage sur le catalyseur seul permet de statuer sur un régime d'adsorption stable. A  $t = 10$  min, le plasma est mis en fonctionnement avec le catalyseur en aval. Le taux d'élimination de l'éthanol de la phase gazeuse est de 78 %. Après 30 minutes d'expérience

le catalyseur est by-passé afin d'évaluer la conversion par le plasma seul. Le taux de conversion observé est de 33 %. Les concentrations en CO et en CO<sub>2</sub> chutent de façon importante. Un ajustement de la puissance est effectué à t = 40 min ce qui explique la variation de valeur. Au bout de 50 minutes, la décharge est coupée.

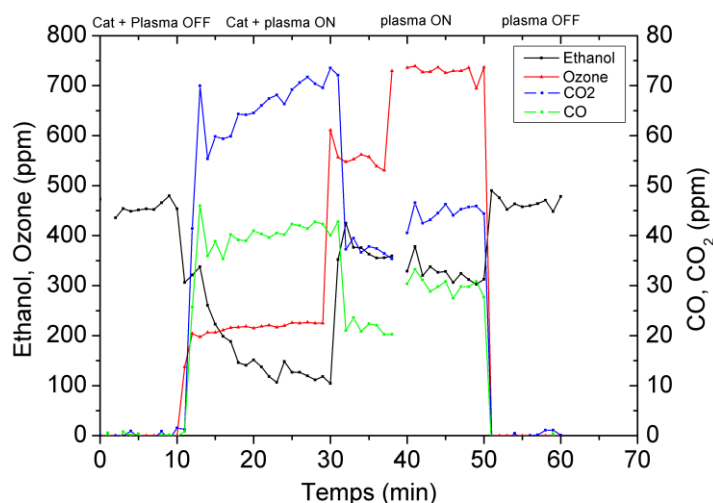


Figure 5-21 : Evolutions des concentrations en éthanol, ozone , CO et CO<sub>2</sub> lors du traitement de l'éthanol par association plasma + catalyseur MnO<sub>2</sub>

Le couplage du catalyseur en aval du réacteur plasma froid permet donc une augmentation de la conversion et une production supplémentaire de CO<sub>2</sub>. La conversion importante de l'éthanol dans le catalyseur, s'accompagne d'une consommation de l'ozone (750 ppm → 200 ppm). L'analyse des sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> permet de constater une diminution de la sélectivité en CO lors de l'utilisation du catalyseur (11,6 % → 5,9 %) ainsi qu'une augmentation de la sélectivité propre en CO<sub>2</sub> (taux CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>) qui passe de 60 % pour la décharge seule à 63,6 % pour l'association plasma-catalyse. Ces résultats sont parfaitement en accord avec l'ambition d'amélioration de l'efficacité du procédé. Toutefois un problème se pose pour la valeur de la sélectivité en CO<sub>2</sub>, qui passe de 17 % à 10 % quand le catalyseur est couplé en sortie du réacteur plasma. Cette diminution de la sélectivité en CO<sub>2</sub> est en contradiction avec les résultats de la littérature. Comme pour le catalyseur précédent, on peut soupçonner une adsorption importante, ce qui aurait pour conséquence une surévaluation de la valeur d'éthanol converti.

Après expérience, le catalyseur n'est pas régénéré sous flux d'air ou d'oxygène à température élevée, mais subit un traitement thermique sous flux d'azote afin d'obtenir une désorption des produits sans oxydation supplémentaire. Les mesures FTIR effectuées lors

de cette opération (Figure 5-22), laissent apparaître la production et la retenue d'acide acétique dans le catalyseur alors que ce sous-produit était absent de la phase gazeuse lors de la conversion de l'éthanol. L'acide acétique est le produit direct d'oxydation de l'acétaldéhyde qui, comme on l'a vu dans la partie précédente, constitue le sous-produit principal de traitement de l'éthanol dans la décharge.

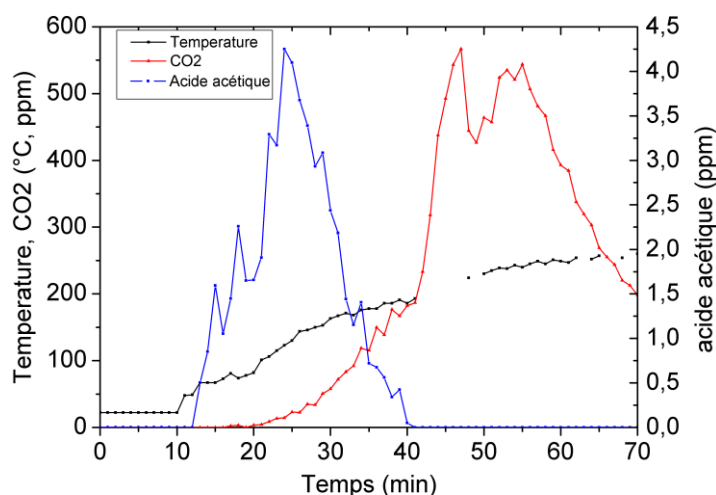


Figure 5-22 : Evolution des concentrations en acide acétique et en CO<sub>2</sub> lors de la désorption thermique du catalyseur MnO<sub>2</sub> sous flux d'azote

Le catalyseur permet d'augmenter la réaction de conversion de l'acétaldéhyde en acide acétique qui constitue une des trois voies principales d'oxydation de l'éthanol (Sauer et Ollis 1996). Une nouvelle fois, les résultats obtenus en matière de sous-produits sont cohérents avec ceux obtenus en photo-catalyse dont la littérature est beaucoup plus abondante. L'absence d'acide acétique dans la phase gazeuse est par exemple rapportée par Ibrahim (Ibrahim et Lasa 2003). L'acide acétique est en revanche détecté sur la surface du photo-catalyseur. L'importance de la constante d'adsorption est évoquée comme raison principale de l'absence dans le gaz. Des résultats similaires de détection de l'acide acétique uniquement à la surface du catalyseur sont rapportés par Ohko et al. (Ohko, et al. 1998). Une étude menée par Nimlos (Nimlos, et al. 1996) relève également l'importance de l'acide acétique comme produit intermédiaire dans la conversion de l'acétaldéhyde. La constante d'adsorption de l'acide acétique est respectivement trois et quatorze fois plus importante que celle de l'éthanol et de l'acétaldéhyde. D'autres composés peuvent se trouver adsorbés à la surface du catalyseur ; dans le cadre de cette étude, seuls des moyens d'analyse en phase

gazeuse ont pu être mobilisés, et nous ne pouvons donc pas clairement vérifier cette hypothèse. Toutefois, dans la littérature, une étude par RMN de la conversion photocatalytique de l'éthanol sur un catalyseur  $\text{TiO}_2$  menée par Hwang (Hwang et Raftery 1999) indique par exemple la présence d'acétate (comme l'acétate de méthyle) à la surface du catalyseur. Cet acétate est difficilement oxydable ce qui peut constituer un piège à carbone important et surtout une source possible de désactivation du catalyseur.

On remarquera également en Figure 5-22 qu'à plus haute température, une forte désorption de  $\text{CO}_2$  est obtenue. La désorption sous flux d'azote permet d'empêcher toute oxydation catalytique sous l'effet de l'augmentation de la température du catalyseur. Le  $\text{CO}_2$  désorbé correspond donc au  $\text{CO}_2$  formé et accumulé lors de l'expérience en surface du catalyseur (y compris l'oxydation de l'éthanol saturant le catalyseur en début d'expérience). La rétention du  $\text{CO}_2$  par le catalyseur pourrait alors expliquer la faiblesse de la sélectivité en  $\text{CO}_2$  tout en confirmant l'efficacité du  $\text{MnO}_2$  à favoriser l'oxydation du COV et des sous-produits en  $\text{CO}_2$ .

Les expériences conduites en utilisant le catalyseur  $\text{MnO}_2$  ont donc montré que dans des conditions *a priori* défavorables, i.e. catalyseur saturé et à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ) :

- 1) sans couplage du catalyseur avec le réacteur plasma, aucune production de  $\text{CO}_2$  n'était mesurable (pas d'activité catalytique du catalyseur saturé)
- 2) le traitement par le plasma seul conduisait à une conversion de 33% de l'éthanol introduit dans le réacteur, sans formation détectable, dans nos conditions, d'acide acétique en phase gazeuse, et avec un bilan carbone établi sur la seule base de l'éthanol résiduel, du CO et du  $\text{CO}_2$ , montrant un déficit de 240 ppm équivalent C
- 3) le traitement par le couplage du catalyseur en aval du réacteur plasma conduisait à une élimination de la phase gazeuse de 78% de l'éthanol introduit dans le réacteur, avec un bilan carbone (établi sur les mêmes bases que précédemment) montrant un déficit de 510 ppm équivalent C ; l'acide acétique adsorbé sur le catalyseur est l'intermédiaire réactionnel majoritaire ; les performances du dispositif couplé plasma/catalyse ne se sont pas détériorées au cours de 20 minutes de fonctionnement (bien au contraire, la teneur en éthanol n'a pas cessé de chuter en sortie de réacteur).

La synergie ici observée entre plasma et catalyse, la stabilité des performances constatées au cours d'une durée d'expérience certes réduite (20 minutes), et la preuve que le  $\text{CO}_2$  peut être stocké sur le catalyseur (et donc ne pouvant pas contribuer au bilan carbone établi en phase gazeuse), semblent prouver que le couplage plasma/catalyse peut constituer une voie prometteuse d'amélioration de l'efficacité énergétique d'un procédé de traitement de COV par plasma.

## Chapitre 6

# Essais réalisés sur le réacteur plasma froid à échelle pilote

Les essais réalisés sur le réacteur plasma froid déjà en fonctionnement au sein du laboratoire de traitement de l'air d'EDF R&D ont eu pour objectif de confirmer la possibilité d'une montée en échelle du procédé de traitement d'air chargé en COV pour le traitement de débits de l'ordre de la centaine de  $\text{m}^3/\text{h}$ . Les résultats de conversion obtenus pour des débits faibles doivent être confirmés par des essais sur une boucle d'essais à échelle supérieure afin de valider une future utilisation du procédé dans un système de dépollution industriel. Cette partie essentiellement technologique doit permettre éventuellement la détection de verrous techniques insoupçonnés et d'étudier l'évolution de certains paramètres non prépondérants à faible débit (faible puissance injectée dans la décharge) comme l'échauffement du gaz par le plasma.

Dans cette partie seront décrits les résultats relatifs à la destruction des COV et la comparaison des valeurs caractéristiques obtenues, avec celles trouvées dans la littérature. Trois molécules cibles ont été testées lors de ces essais : le toluène, le méthanol et l'acétone. Ces trois molécules sont toutes des COV mais appartiennent à des familles différentes. Le toluène est un hydrocarbure aromatique, le méthanol est un alcool alors que l'acétone est un composé de type cétone. L'acétone, également choisie lors des essais à faible débit, doit permettre une comparaison de performances entre les deux échelles de traitement. Les valeurs de concentration en COV sont mesurées à l'aide d'un analyseur de COV par FID. Les valeurs correspondent donc à un taux de destruction et non à un taux de conversion, car la valeur mesurée est celle de la concentration en COV totale.

## 6.1 Configuration du réacteur

Le réacteur plasma pilote présente, comme les réacteurs d'étude décrits précédemment, une géométrie pointes-pointes avec un diélectrique placé au milieu de l'intervalle gazeux inter-électrode. Les dimensions du réacteur étant beaucoup plus importantes (200 x 200 mm), les débits de gaz traités sont nettement supérieurs à ceux utilisés lors des expériences en laboratoire puisque le débit peut atteindre la centaine de m<sup>3</sup>/h. Le traitement de tels débits nécessite l'utilisation d'une alimentation électrique ayant une puissance de l'ordre de plusieurs kW afin d'atteindre des valeurs de conversion suffisantes. Pour les essais ici présentés, un tiers du réacteur seulement est utilisé. La raison principale vient du fait que la plage de variation de l'alimentation électrique est plus importante, dans cette configuration, que lorsque l'ensemble du réacteur est utilisé. Un tiers du réacteur correspond au branchement de quatre électrodes à la haute tension et cinq à la masse, ce qui représente 16 intervalles gazeux puisque huit plaques de diélectrique en mica sont positionnées entre l'électrode HT et l'électrode de masse. La Figure 6-1 présente un schéma du réacteur et de la zone de décharge considérée lors de cette étude. La section de passage du gaz est au total de 91 cm<sup>2</sup> ce qui représente un volume de réacteur égal à 1,83 litre, la longueur étant de 200 mm. La distance inter-pointe est de 3,7 mm.

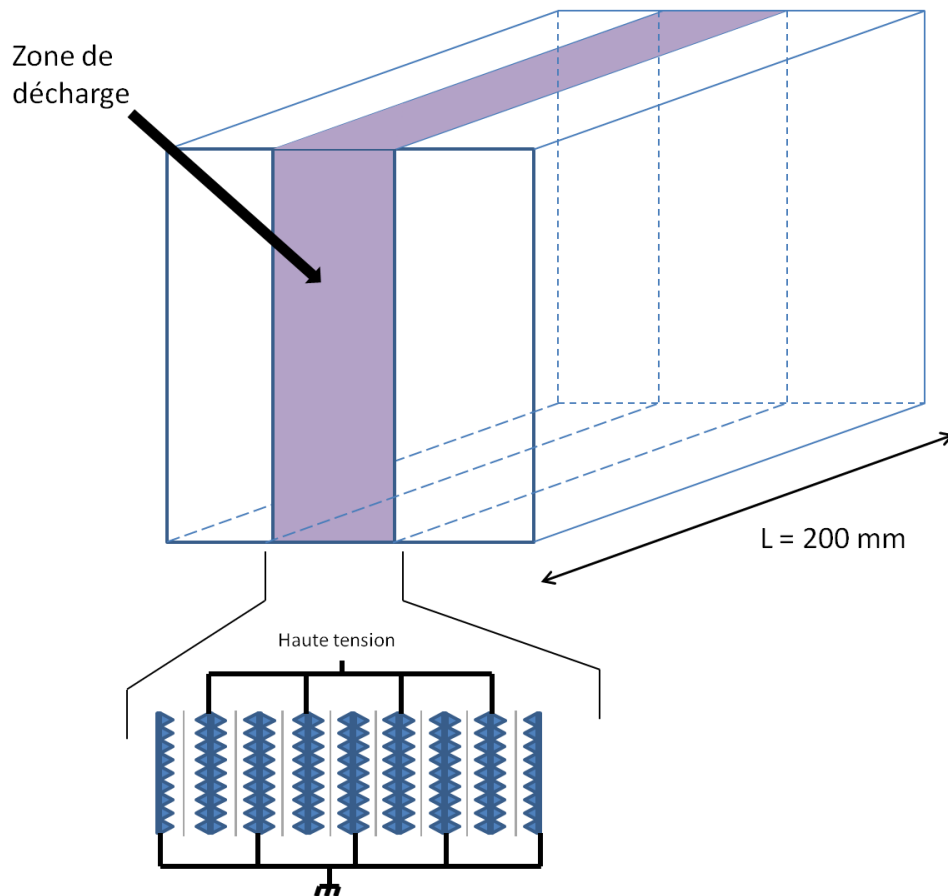


Figure 6-1 : Représentation schématique du réacteur pilote

Trois valeurs de débit ont été utilisées lors de ces essais :  $75 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $103 \text{ m}^3/\text{h}$  et  $166 \text{ m}^3/\text{h}$ . Ces trois débits correspondent à des vitesses de gaz de 2, 3 et 5 m/s respectivement et à des temps de résidence de 91 ms, 66 ms et 39 ms.

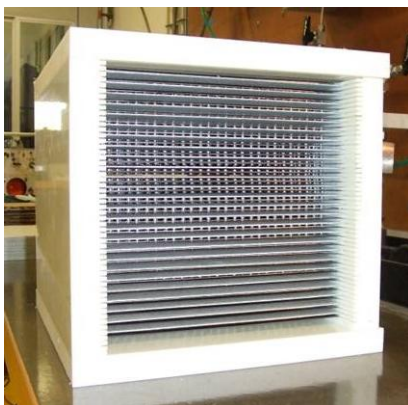


Figure 6-2 : Réacteur plasma froid EDF R&amp;D et aperçu de son positionnement dans la boucle d'essais



## 6.2 Contrôle et mesure de débit

Le contrôle et la mesure du débit constituent un véritable problème au niveau du réacteur pilote EDF puisqu'aux valeurs de débit utilisées (une centaine de  $\text{m}^3/\text{h}$ ), les incertitudes sur la régulation de la ventilation et sur la méthode de mesure du débit peuvent être importantes. Lors des premiers essais, la mise en mouvement du flux d'air se faisant par aspiration, le conduit de ventilation situé entre le réacteur et le ventilateur pouvait avoir tendance à rendre instable le débit dans le réacteur ; un ventilateur fonctionnant en poussée a donc été installé. La mesure du débit est effectuée à l'aide d'un anémomètre à fil chaud dans un conduit de section carrée, ce qui peut introduire des fluctuations sur la mesure. Le fil chaud a été par la suite placé dans une section de gaine circulaire, ce qui a considérablement réduit les incertitudes de mesure. Les valeurs du débit sont également moyennées sur environ 3 à 4 minutes pour chaque point de fonctionnement ; la valeur de l'écart-type sur ces mesures est souvent de 1 ou 2  $\text{m}^3/\text{h}$ .

Un problème sur la régulation du débit résulte du fait que celui-ci peut se trouver influencé par le plasma et notamment par l'échauffement provoqué par la décharge. La valeur du débit vient donc à chuter en raison de la dilatation de la masse d'air. Cette baisse du débit a malheureusement une influence sur la valeur de la concentration de polluant qui est injectée, puisque celle-ci est réglée en l'absence de plasma à partir d'un certain débit. L'incertitude provoquée par ce changement de débit n'est malheureusement pas corrigible lors des essais. De même, le réglage du débit ne peut se faire qu'à 1 ou 2  $\text{m}^3/\text{h}$  près entre les différentes expériences qui ont lieu à des dates différentes.

Les essais sont effectués, sauf mention contraire, à une fréquence d'alimentation de 15 kHz et avec l'alimentation électrique de marque Plasmatrete. La puissance plasma calculée à partir des figures de Lissajous est comprise entre 1000 W et 3500 W qui correspond à une densité d'énergie comprise entre 20 et 180 J/L. L'utilisation de débits relativement élevés ne permet pas d'obtenir des valeurs de densité d'énergie très élevées. La Figure 6-3 montre, pour différents débits, la valeur de la densité d'énergie obtenue en fonction de la puissance plasma.

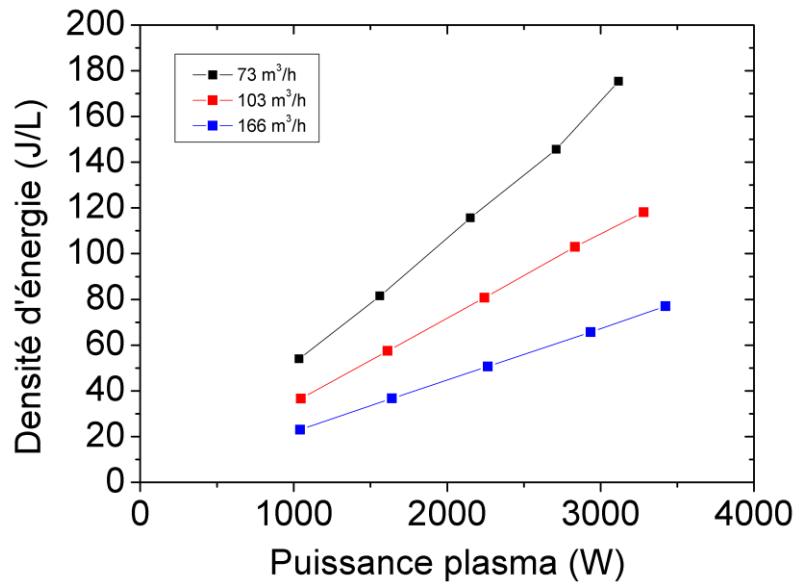


Figure 6-3 : Evolution de la densité d'énergie en fonction de la puissance plasma

## 6.3 Essais de traitement du toluène

### 6.3.1 Influence du débit et de la concentration d'entrée du toluène

Les essais effectués sur le toluène ont permis de déterminer le taux d'abattement pour différentes valeurs de débit, puissance injectée dans la décharge, ainsi que pour des concentrations initiales de polluant différentes.

La Figure 6-4 montre la variation de la concentration de toluène mesurée en sortie de réacteur, en fonction de la puissance plasma, pour différentes valeurs de débit, et à partir d'une concentration d'entrée en toluène constante, d'une valeur d'environ 100 ppm. Plus la valeur de débit est faible, plus la concentration de COV en sortie de réacteur sera faible pour une même puissance injectée. Toutefois, l'interprétation de ce graphique peut s'avérer trompeuse car même si la dégradation du toluène est plus efficace à bas débit, le volume de gaz traité est moins important, de même que la quantité de toluène traitée. Le tracé de la concentration de COV en fonction de la densité d'énergie (Figure 6-5) est donc plus révélateur dans la mesure où, quel que soit le débit, la dégradation du toluène dépend avant tout de la densité d'énergie pour une concentration initiale donnée.

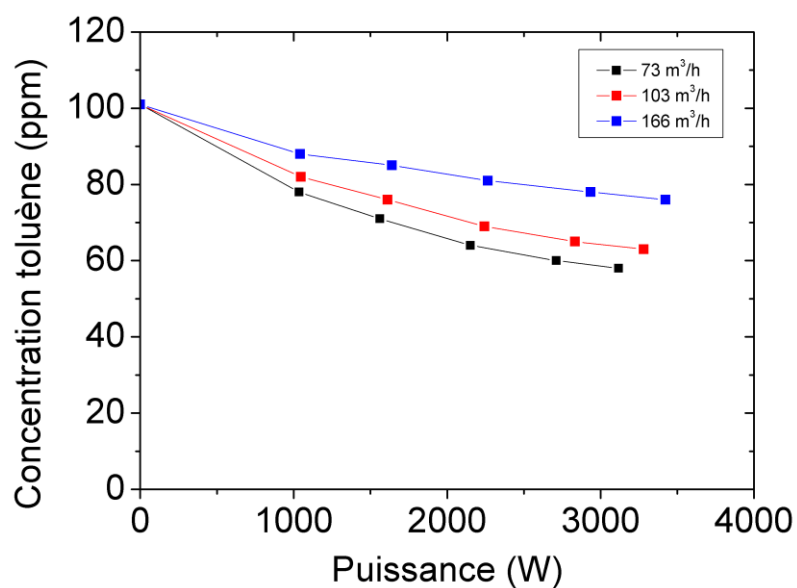


Figure 6-4 : Evolution de la concentration de toluène en fonction de la puissance injectée pour différents débits

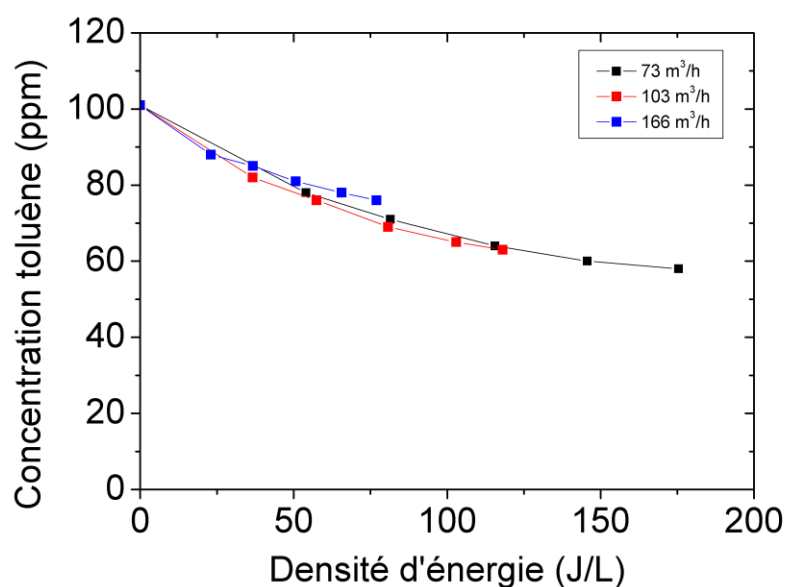


Figure 6-5 : Evolution de la concentration de toluène en fonction de la densité d'énergie

Le tracé du taux d'abattement en fonction de la densité d'énergie permet de déterminer le paramètre d'énergie caractéristique  $\beta$  permettant de comparer l'efficacité du réacteur par rapport à d'autres études effectuées sur la même molécule.

L'approximation de la courbe décrite par les trois séries de mesure peut être réalisée par une exponentielle simple, supposant une réaction d'ordre 1 pour l'amorçage de la conversion du

COV, et permettant d'évaluer  $\beta$ . Le paramètre  $\beta$  peut aussi être déterminé en traçant la courbe de la densité d'énergie en fonction de  $-\ln([X]/[X_0])$ ,  $[X]$  étant la concentration résiduelle en COV en sortie de réacteur et  $[X_0]$  sa concentration d'entrée. En calculant une approximation linéaire passant par l'origine, l'équation de la fonction d'approximation est égale à  $\beta$ . Dans le cas du toluène et pour une concentration initiale d'environ 100 ppm, l'énergie caractéristique est comprise entre 230 et 260 J/L.

L'influence de la concentration initiale sur la valeur de ce paramètre est très importante. Pour 55 ppm de polluant en entrée,  $\beta$  est égal à 190 J/L alors que pour 190 ppm,  $\beta$  est égal à 440 J/L. La valeur de l'énergie caractéristique doit donc être accompagnée de la concentration de polluant pour laquelle la mesure a été faite.

La concentration initiale de toluène exerce une influence sur le taux d'abattement du COV, mais aussi sur d'autres paramètres comme le coût énergétique ou bien le rendement énergétique. La Figure 6-6 représente l'évolution du coût énergétique en fonction du taux d'abattement. Premièrement, on peut remarquer que le coût tend à augmenter très fortement lorsque le taux de destruction augmente. De plus, la concentration initiale en toluène affecte la valeur du coût énergétique dans la mesure où à taux d'abattement égal, la quantité d'énergie nécessaire à la destruction d'une molécule sera plus importante pour 82 ppm que celle pour 101 ppm.

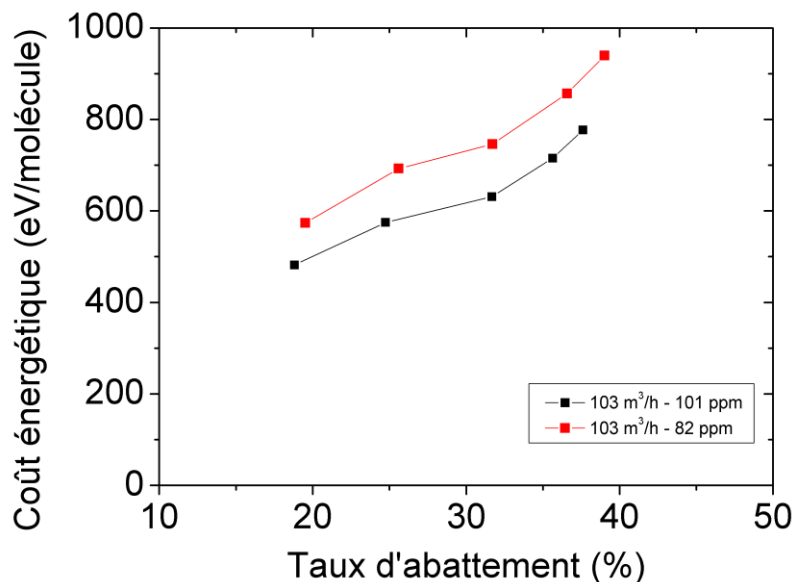


Figure 6-6 : Coût énergétique de destruction en fonction du taux d'abattement

Ce comportement est confirmé par le graphique représentant le rendement énergétique en fonction du taux d'abattement (Figure 6-7). Le rendement énergétique est meilleur si la concentration initiale de polluant augmente. L'explication de ce phénomène est statistique puisque, quand la concentration de polluant augmente, la probabilité de collision et de réaction entre espèces réactives et molécules polluantes augmente, ce qui fait baisser le coût énergétique et augmenter le rendement énergétique.

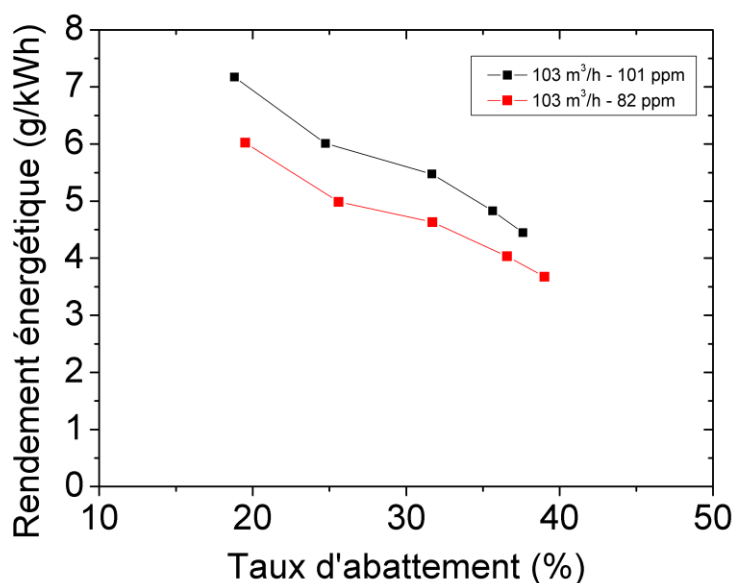


Figure 6-7 : Rendement énergétique en fonction du taux d'abattement

Pour une concentration initiale de 100 ppm, le coût énergétique et le rendement énergétique semblent être faiblement influencés par la valeur du débit, du moins dans la gamme de débit étudiée. Le coût énergétique pour une destruction de 25 % est d'environ 600 eV par molécule et le rendement énergétique est de 6 g/kWh.

Les figures 6-8 et 6-9 présentant le coût énergétique et le rendement énergétique en fonction de la densité d'énergie montrent que la meilleure efficacité est obtenue pour de faibles valeurs de densité d'énergie : un traitement par plasma faiblement énergétique est donc plus efficace. La difficulté provient du fait d'associer un grand nombre de décharges faiblement énergétiques afin d'obtenir un taux d'abattement acceptable.

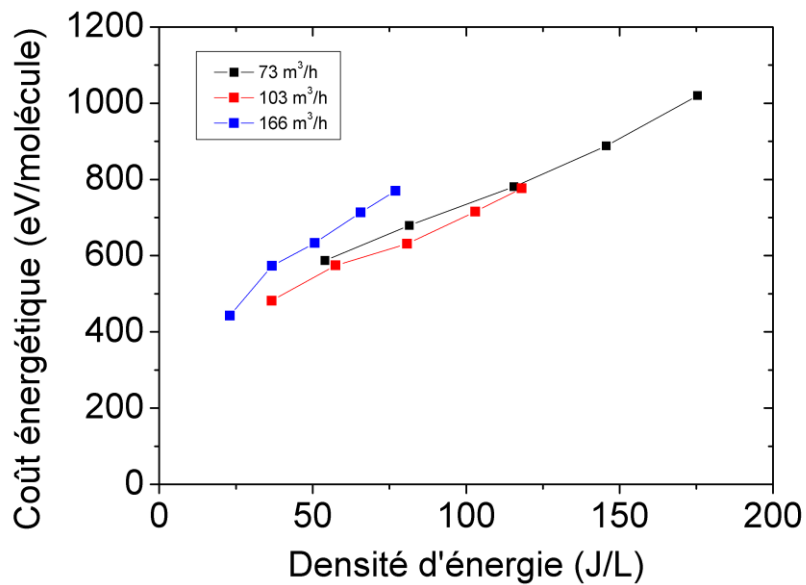


Figure 6-8 : Coût énergétique du traitement du toluène en fonction de la densité d'énergie

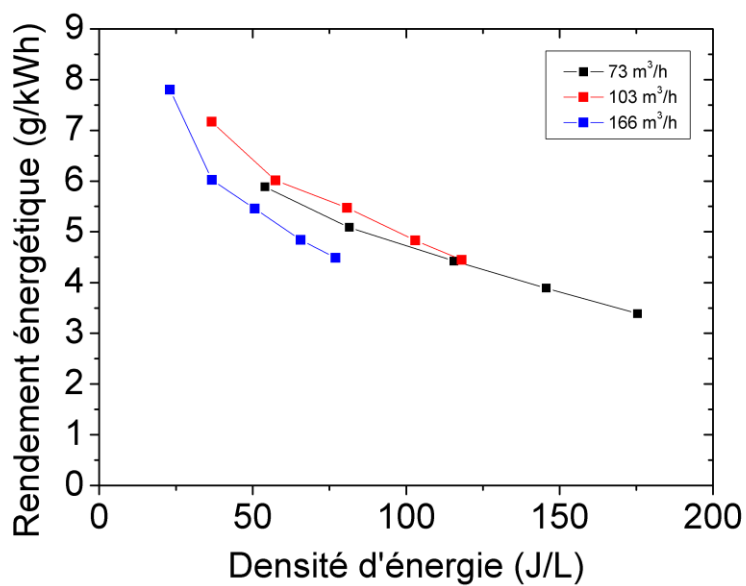


Figure 6-9 : Rendement énergétique de l'abattement du toluène en fonction de la densité d'énergie

### 6.3.2 Influence de la fréquence du signal de tension appliquée

La Figure 6-10 présente les résultats obtenus pour différentes fréquences du signal de tension appliquée (13, 15 et 17 kHz). Dans cette gamme, la fréquence de l'alimentation électrique ne semble pas avoir d'effet sur le taux d'abattement du toluène.

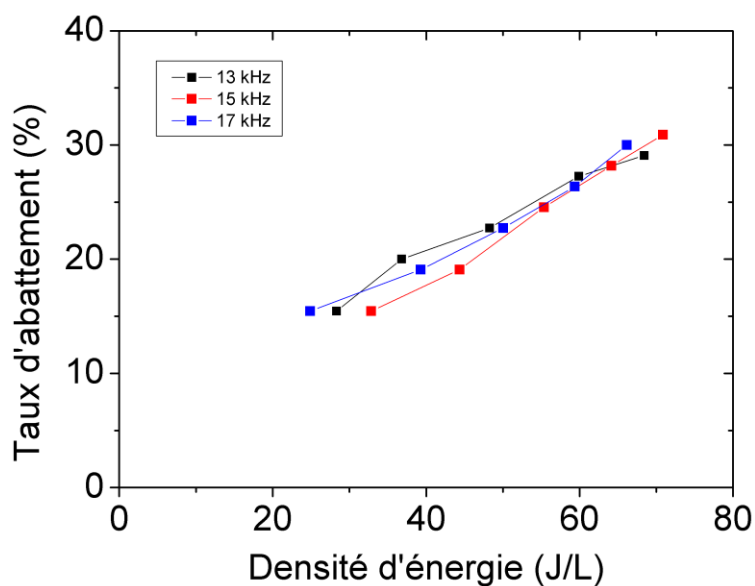


Figure 6-10 : Effet de la fréquence d'alimentation sur la destruction du toluène

## 6.4 Essais d'abattement du méthanol

Différents essais ont été effectués avec du méthanol afin de connaître les performances du réacteur sur un composé de type alcool. L'abattement du méthanol est un peu plus facile que celui du toluène puisqu'un taux d'abattement de plus de 50 % a été obtenu pour une densité d'énergie de 130 J/L. Les valeurs de conversion obtenues pour une certaine densité d'énergie sont cohérentes avec d'autres études de la littérature (Penetrante, Hsiao, et al. 1997). La Figure 6-11 montre la concentration en méthanol en sortie de réacteur en fonction de la densité d'énergie. L'allure de la courbe est différente de celle obtenue dans le cas du traitement du toluène. Dans le cas du méthanol, pour 100 ppm de méthanol, une valeur de paramètre  $\beta$  égale à environ 140 J/L a été calculée.

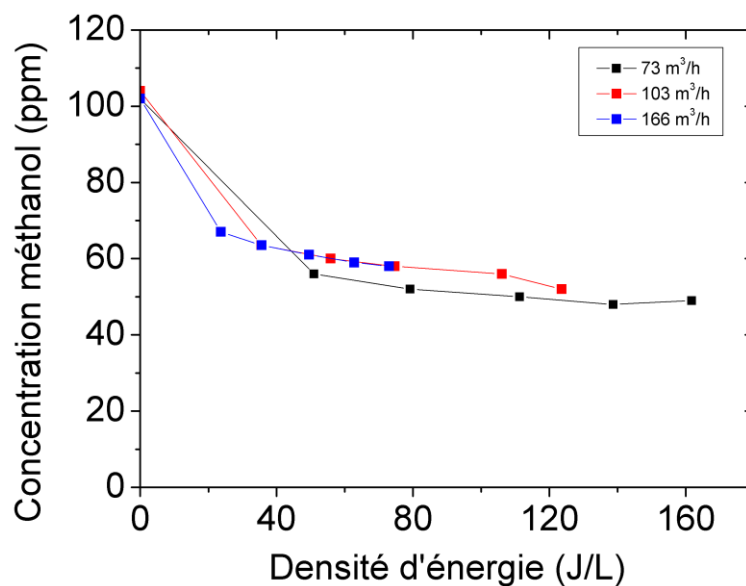


Figure 6-11 : Concentration de COV en sortie de réacteur en fonction de la densité d'énergie

L'analyse de la variation de la concentration en fonction de la puissance plasma a permis de constater que le méthanol ne présente pas un comportement de destruction équivalent à celui du toluène car sa conversion est efficace à puissance modérée puis ne varie sensiblement plus, même en cas d'augmentation significative de la puissance. Si l'on reprend le raisonnement effectué pour le toluène : pour une concentration initiale de 102 ppm, une décharge de 1 047 W permet d'abaisser la concentration en sortie à 56 ppm. Si l'on injecte 2 195 W de puissance dans la même décharge, alors la concentration passe à 50 ppm. Dans le cas d'une concentration initiale de méthanol de 55 ppm, pour une décharge de 1 kW, la concentration en sortie baisse jusqu'à 28 ppm. On voit donc que 2 kW injectés dans la même décharge n'ont pas le même effet que deux décharges successives de 1 kW chacune. Tirer des conclusions serait toutefois hâtif car il est possible que les COV présents en sortie de réacteur soient plus difficiles à détruire que le méthanol. Le seul moyen de vérifier cela serait de placer physiquement deux décharges de 1 kW en série.

L'influence de la concentration initiale de méthanol (Figure 6-12) est très importante comme cela était déjà le cas pour le toluène. L'augmentation de la concentration initiale de méthanol va permettre d'abaisser le coût énergétique et d'augmenter le rendement énergétique (Figure 6-13); une trop faible concentration initiale entraîne un coût énergétique très important.



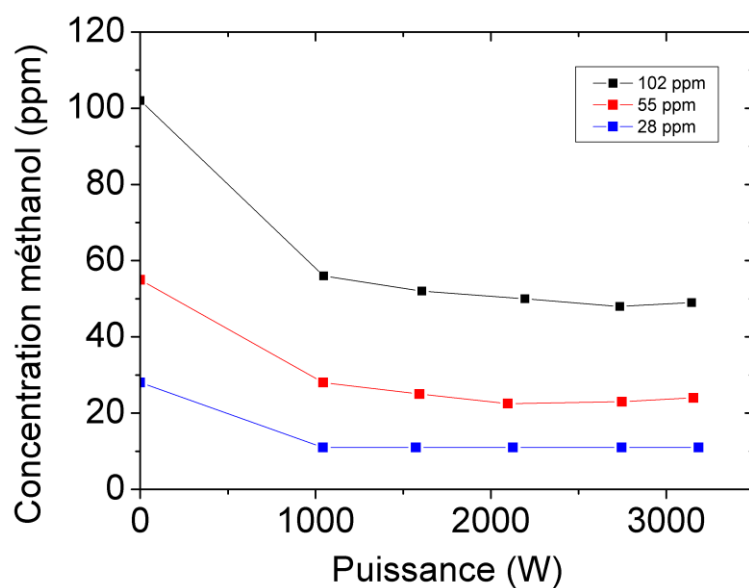


Figure 6-12 : Concentration en méthanol en sortie de réacteur en fonction de la puissance plasma pour différentes valeurs de concentration initiale.

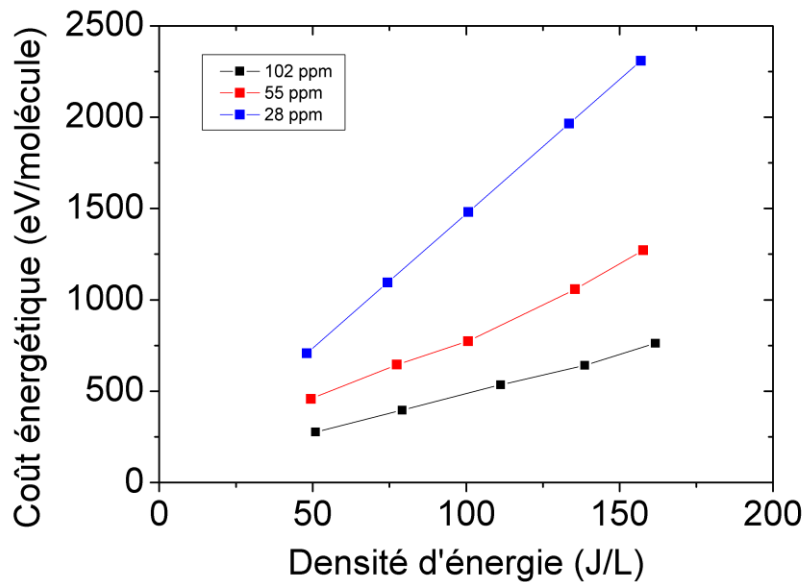


Figure 6-13 : Coût énergétique de la destruction d'une molécule de méthanol en fonction de la densité d'énergie

Comme dans le cas du toluène, une limitation du taux d'abattement semble intervenir. Cela se visualise sur la courbe de la Figure 6-14 qui représente le coût énergétique en fonction du taux d'abattement : le coût énergétique tend vers l'infini quand le taux d'abattement tend vers 50 %. De même, le rendement énergétique tendra vers zéro pour cette valeur du taux d'abattement.

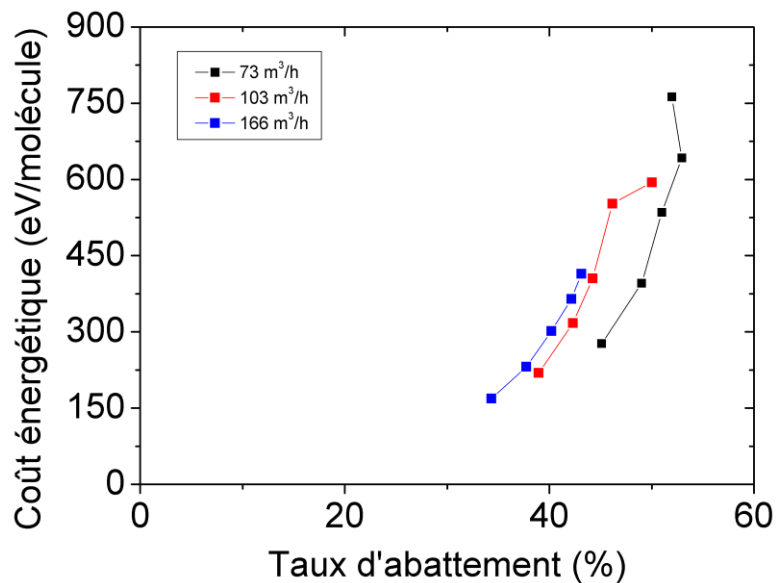


Figure 6-14 : Coût énergétique de la conversion du méthanol en fonction du taux d'abattement

La courbe de la Figure 6-15 montre que le rendement énergétique est le plus élevé pour de faibles valeurs de densité d'énergie : des décharges faiblement énergétiques seront donc plus efficaces qu'une décharge très énergétique.

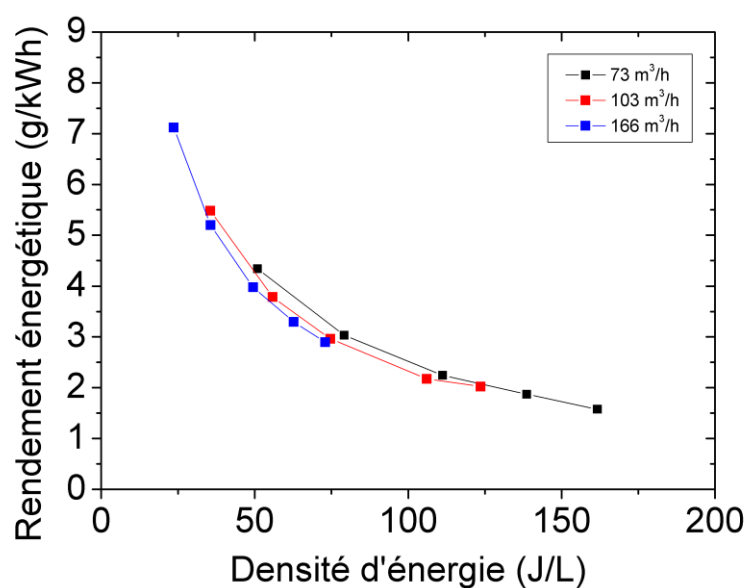


Figure 6-15 : Rendement énergétique en fonction de la densité d'énergie

## 6.5 Essais d'abattement de l'acétone

Un essai de traitement de l'acétone a été effectué avec le réacteur plasma compact. La molécule d'acétone est réputée pour être un composé très difficilement dégradable par plasma. La Figure 6-16 présentant la concentration en acétone en sortie de réacteur en fonction de la densité d'énergie, confirme la difficulté de la dégradation de l'acétone ; un taux maximal d'abattement de seulement 18 % est obtenu pour 175 J/L.

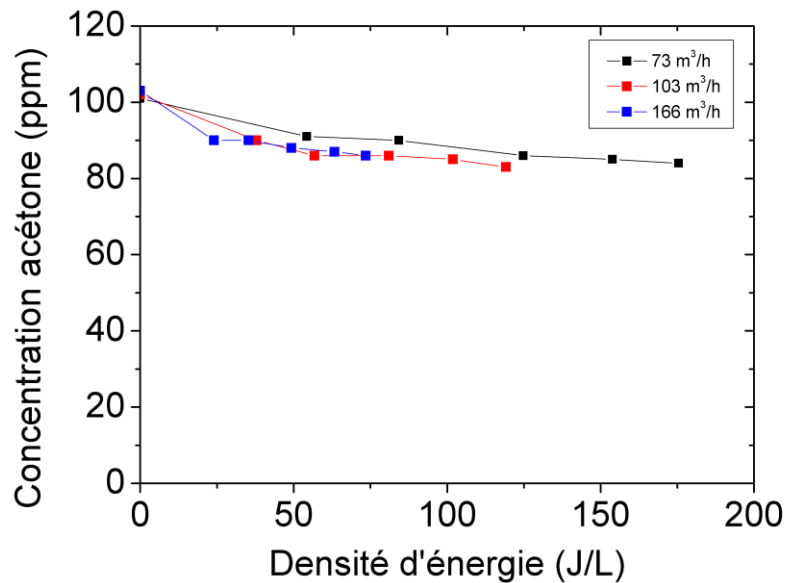


Figure 6-16 : Concentration en acétone en sortie de réacteur fonction de la densité d'énergie

Comme pour le méthanol, l'essentiel de l'élimination de l'acétone aura lieu pour une décharge de puissance inférieure à 1 500 W. Une augmentation ultérieure de la puissance ne permet plus ensuite qu'une destruction limitée. La concentration initiale d'acétone entraîne un changement du coût énergétique et du rendement énergétique dans le sens où plus la concentration initiale est élevée, plus le rendement est important. La Figure 6-17 représente la variation du rendement énergétique en fonction de la densité d'énergie pour trois concentrations initiales différentes. Comme pour les précédents COV, le coût énergétique de destruction d'une molécule d'acétone est le plus faible pour une faible densité d'énergie.

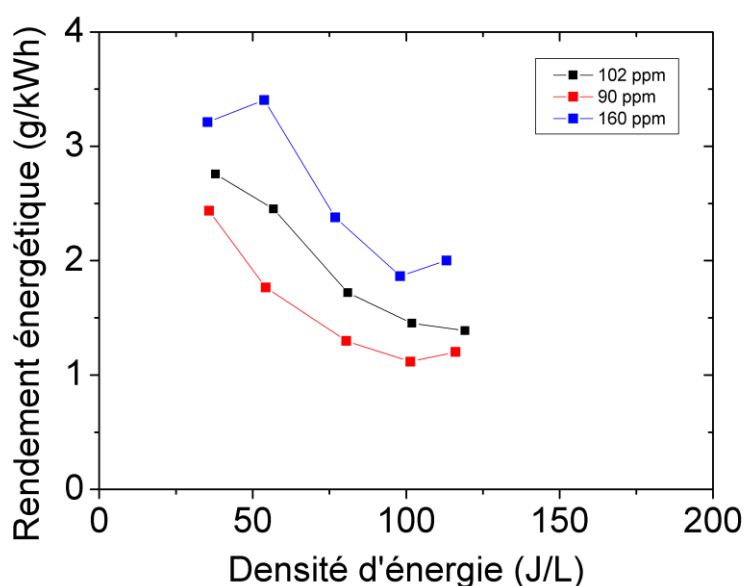


Figure 6-17 : Rendement énergétique de la conversion de l'acétone pour trois valeurs de concentration initiales.

Le faible taux de destruction de l'acétone entraîne des difficultés sur la mesure de la concentration en COV puisqu'elle ne varie que très peu. La plupart des mesures se trouvent dans la zone d'incertitude de mesure ce qui rend toute conclusion difficile.

Comme pour le méthanol, la valeur de l'énergie caractéristique a été trouvée différente suivant le débit utilisé. Pour une concentration initiale de 100 ppm, le paramètre  $\beta$  est égal à 830 J/L pour un débit de 75 m<sup>3</sup>/h, à 480 J/L pour un débit de 100 m<sup>3</sup>/h, et à 330 J/L pour un débit de 166 m<sup>3</sup>/h. Ce phénomène de baisse de la valeur de l'énergie caractéristique quand le débit augmente avait aussi été remarqué dans le cas du traitement du méthanol, mais pas dans celui du toluène.

## 6.6 Comparaison

La Figure 6-18 compare l'évolution du taux d'abattement en fonction de la densité d'énergie pour les trois COV étudiés, leur concentration initiale étant dans chaque cas de 100 ppm. Le méthanol apparaît donc comme le composé le plus facile à détruire alors que l'acétone se révèle, comme attendu, extrêmement stable. Les valeurs de taux d'abattement peuvent sembler relativement faibles comparées aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature, du fait que le réacteur fonctionne à des débits élevés (centaine de m<sup>3</sup>/h) alors que la plupart des études de laboratoire mettent en œuvre des débits de la gamme du L/min.

Toutefois, les valeurs du taux d'abattement sont cohérentes par rapport à la valeur de densité d'énergie que nous utilisons.

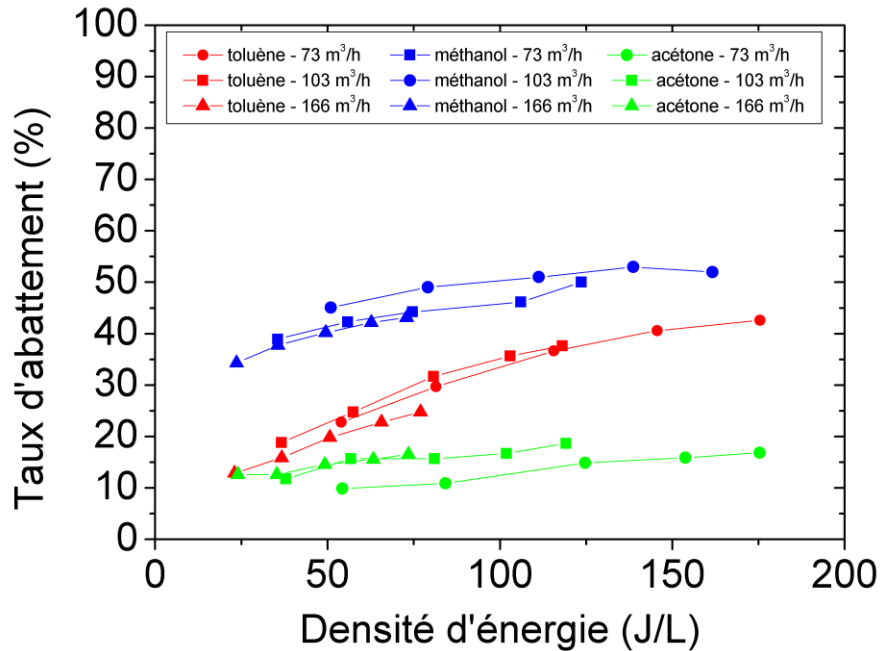


Figure 6-18 : Comparaison du taux d'abattement pour trois COV

La comparaison du coût énergétique et du rendement énergétique pour chaque composé permet de confirmer la tendance globale consistant à obtenir une meilleure efficacité de destruction pour de faibles valeurs de densité d'énergie. La Figure 6-19 représentant le coût énergétique pour chaque molécule permet de constater que le coût de destruction de la molécule d'acétone est très élevé comparativement à celui du méthanol et même du toluène. Pour une densité d'énergie de 110 J/L et une concentration initiale de 100 ppm, le coût énergétique sera de 535 eV/molécule pour le méthanol, de 715 eV/molécule pour le toluène et de 1 498 eV/molécule pour l'acétone. Le rendement énergétique pour l'acétone est de ce fait le plus faible des trois avec 1,71 g/kWh pour une densité d'énergie de 80 J/L, contre 3 g/kWh pour le méthanol et 5,47 g/kWh pour le toluène. Bien que le coût énergétique du toluène soit supérieur à celui du méthanol, son rendement énergétique (Figure 6-20) est meilleur du fait de la différence de masse molaire (92,13 g/mol pour le toluène, 32,04 g/mol pour le méthanol et 58,079 g/mol pour l'acétone).

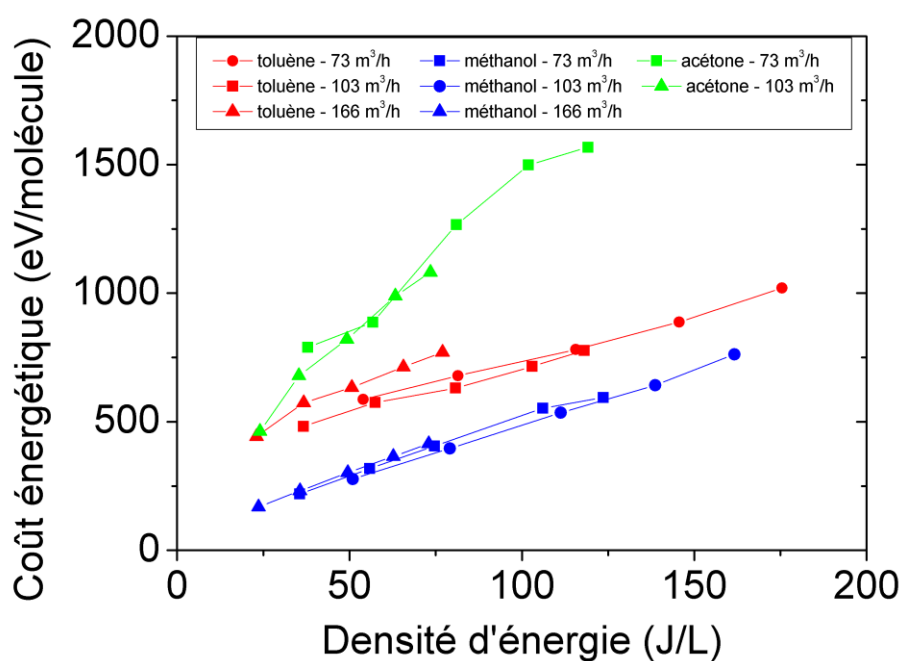


Figure 6-19 : Comparaison du coût énergétique de trois molécules cibles.

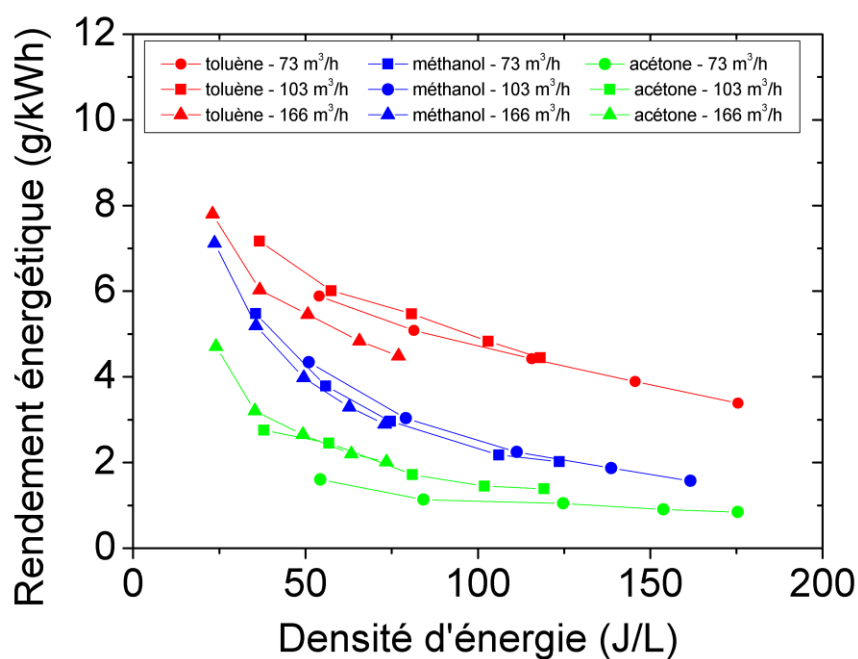


Figure 6-20 : Comparaison du rendement énergétique de trois molécules cibles

Les essais ont également permis de déceler une différence de comportement entre le toluène d'une part et le méthanol et l'acétone d'autre part. La destruction du toluène

présente un comportement assez « linéaire » en fonction de la puissance (ou de la densité d'énergie) alors que le méthanol et l'acétone subiront une forte destruction à basse densité d'énergie. Une explication pourrait provenir du fait que la hausse de la densité d'énergie se traduit également dans le réacteur par une hausse de la température entraînant une diminution de la production d'ozone. Il serait possible que l'ozone joue un rôle non négligeable dans l'oxydation du méthanol et de l'acétone alors que ce n'est pas le cas dans celle du toluène. On notera que le méthanol et l'acétone ont ceci en commun de posséder tous deux un atome d'oxygène.

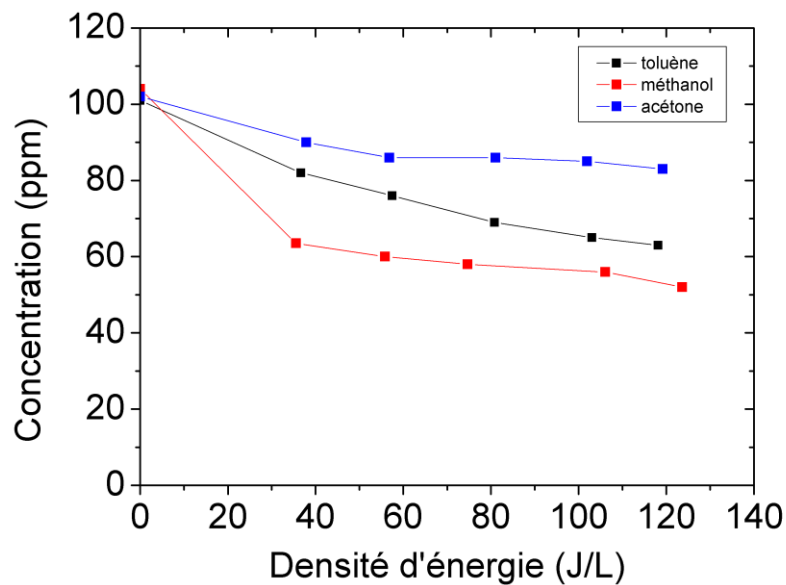


Figure 6-21 : Concentration en fonction de la densité d'énergie  $Q=100 \text{ m}^3/\text{h}$

La sensibilité de la destruction des composés par rapport à leur concentration initiale peut être déterminée en considérant le rendement énergétique pour une densité d'énergie donnée, ceci pour deux valeurs de concentration initiale différentes. Dans le cas du toluène à 80 J/L, le rendement énergétique est de 4,6 g/kWh à 82 ppm et de 5,47 g/kWh à 101 ppm. Cela donne une dépendance du rendement énergétique par rapport à la concentration initiale de  $45.10^{-3} \text{ g/kWh/ppm}$ . La dépendance du méthanol est inférieure puisqu'elle est de  $26.10^{-3} \text{ g/kWh/ppm}$ . Enfin l'acétone présente la plus petite dépendance des trois molécules étudiées, avec  $13.10^{-3} \text{ g/kWh/ppm}$ .



## 6.7 Evolution de la température du gaz

Lors des essais réalisés, l'échauffement du gaz pouvait s'avérer important, notamment à densité d'énergie élevée. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple placé à environ 40 cm de la sortie du réacteur. Bien que l'avantage des plasmas non-thermiques soit d'éviter le chauffage inutile du gaz synonyme de perte d'énergie, nous constatons un échauffement du gaz dans le réacteur, dû à la relative longueur des pseudo-impulsions de tension ( $\sim 30 \mu\text{s}$ ) ainsi qu'à la forte puissance du réacteur (jusqu'à 4 kW). La Figure 6-22 présente la température en sortie de réacteur dans le cas du traitement du méthanol. Des températures supérieures à la centaine de degrés sont atteintes lors de la mise en œuvre de faibles débits.

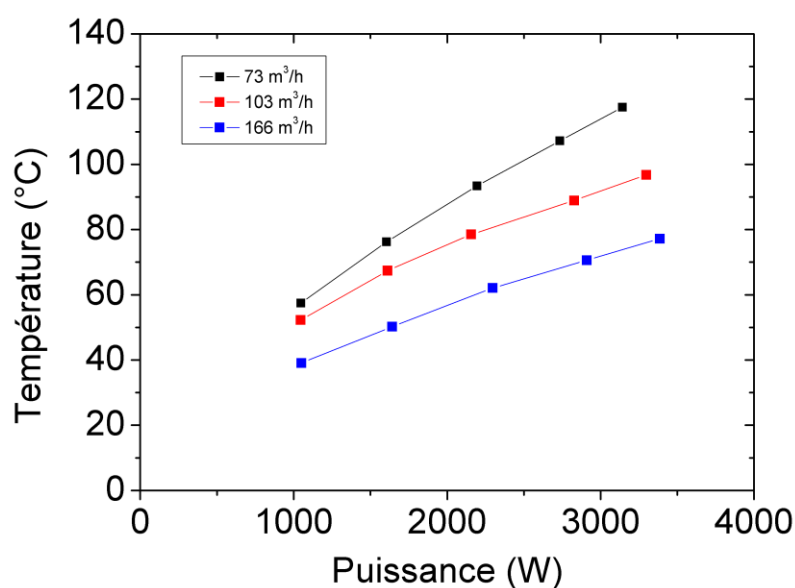


Figure 6-22 : Variation de la température du gaz en sortie du réacteur lors du traitement du méthanol

## 6.8 Espèces chimiques en sortie de réacteur

La création de sous-produits de réaction est un des inconvénients majeurs de la technique de dépollution par plasmas non-thermiques : l'oxydation des polluants et leur

conversion en  $\text{CO}_2$  est bien souvent incomplète et peut mener à la formation, dans certains cas, de produits encore plus dangereux que le polluant lui-même.

L'étude des sous-produits organiques en région post-décharge est effectuée au moyen de la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) qui permet de plus la détection des sous-produits inorganiques comme le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{CO}$ , les oxydes d'azote ou encore l'ozone ( $\text{O}_3$ ).

### 6.8.1 Toluène

L'analyse des spectres infrarouges permet bien évidemment d'observer une diminution de la concentration en toluène sous l'effet de la décharge.

Pour un débit d'air d'environ  $110 \text{ m}^3/\text{h}$  et une concentration initiale en toluène de  $110 \text{ ppm}$ , le taux d'abattement est de :  $15 \%$  pour une densité d'énergie de  $30 \text{ J/L}$  (graduation 6),  $24,5 \%$  pour une densité d'énergie de  $55 \text{ J/L}$  (graduation 8) et  $31 \%$  pour une densité d'énergie de  $70 \text{ J/L}$  (graduation 10). Comme indiqué plus haut, la fréquence de fonctionnement le l'alimentation électrique du plasma ne semble pas avoir d'effet notable sur la destruction du toluène.

Le spectre FTIR du toluène permet de différencier les différents groupes fonctionnels présents. Deux régions de pics peuvent être principalement détectées par FTIR. La première autour de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons simples carbone-carbone. Bien que ces pics soient clairement exploitables sans décharge, la présence du pic d'absorption de l'ozone autour de  $1050 \text{ cm}^{-1}$  rend toute utilisation impossible en présence de plasma. La seconde région de pics d'absorption se situe entre  $2700$  et  $3150 \text{ cm}^{-1}$  et correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-H. Les vibrations d'élongation de C-H sont dans le cas du toluène supérieures à  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $3032$  ;  $3068$  et  $3099 \text{ cm}^{-1}$ ), la présence de ces bandes d'absorption à ce nombre d'onde étant caractéristique des aromatiques. On distingue en effet pour le toluène des pics d'absorption à des nombres d'onde supérieurs à  $3000 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux liaisons C-H aromatiques ainsi que deux pics à  $2940$  et  $2883 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H du groupe méthyle ( $\text{CH}_3$ ) des aliphatiques. Ces pics se trouvent à des nombres d'onde inférieurs à  $3000 \text{ cm}^{-1}$  comme cela est le cas dans les chaînes linéaires classiques.

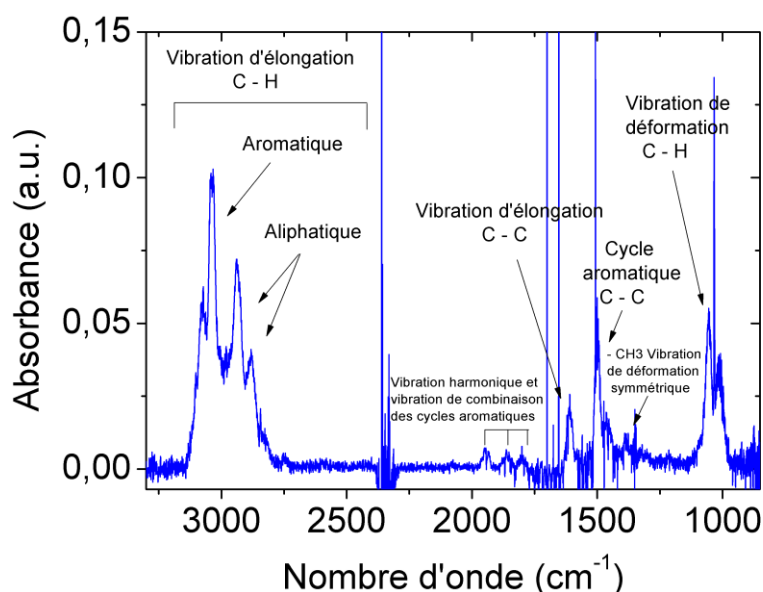


Figure 6-23 : Spectre FTIR général du toluène

Entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$ , on distingue une série de pics d'absorption assez faibles qui correspondent aux vibrations harmoniques et aux vibrations de combinaison des cycles aromatiques ; dans la littérature anglo-saxonne on les nomme « overtones ». La forme de ces pics est caractéristique de l'aromatique étudié et permet de connaître la répartition dans l'anneau. La zone entre  $1430$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-C du cycle aromatique.

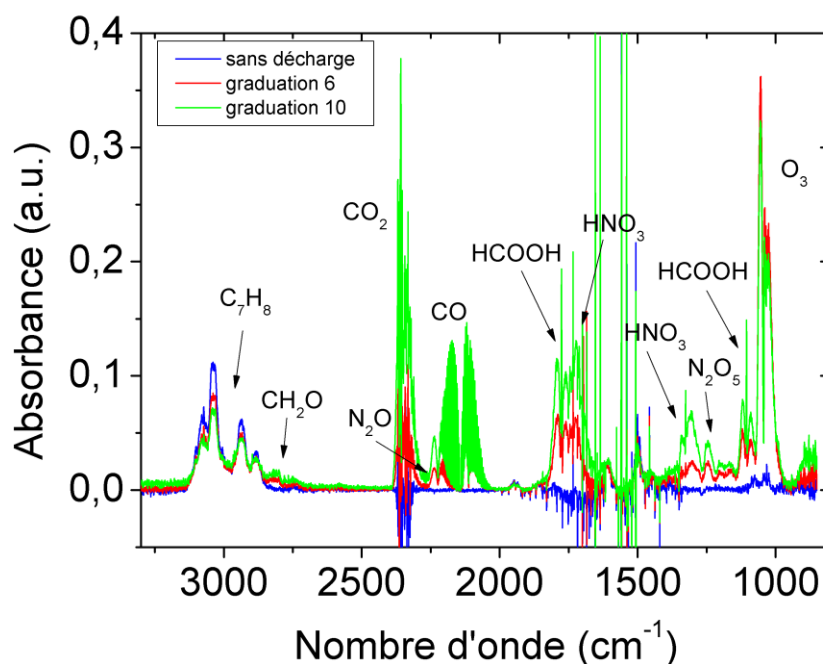
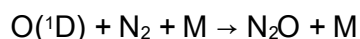
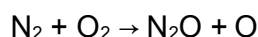


Figure 6-24 : Spectre FTIR général des sous-produits issus du traitement du toluène (100 ppm)

Lors d'un traitement par le réacteur plasma, les spectres font état de la présence de dioxyde d'azote mais uniquement lorsque la densité d'énergie est très élevée ( $>120$  J/L) ce qui correspond à un échauffement du gaz ( $T > 110$  °C). Il est vrai que ce type de composés est produit lorsque la température du gaz s'élève, comme dans le cas présent ( $\sim 130$  °C maximum). Le spectre du  $\text{NO}_2$  présente deux pics caractéristiques vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres FTIR mettent en relief la présence de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) à  $2240\text{ cm}^{-1}$ , ce qui n'a rien d'anormal puisque sa production ne résulte pas de la destruction de  $\text{NO}_x$  mais de l'oxydation de  $\text{N}_2$ .



La concentration de  $\text{N}_2\text{O}$  augmente linéairement avec la densité d'énergie : pour une densité d'énergie de  $70\text{ J/L}$ , la concentration de  $\text{N}_2\text{O}$  atteint environ  $7\text{ ppm}$ . La concentration initiale de toluène n'influe pas sur la production de  $\text{N}_2\text{O}$  ; seule la densité d'énergie importe.

Du pentoxyde de diazote ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) est aussi présent dans l'effluent ; ce composé présente des pics d'absorption à  $1240\text{ cm}^{-1}$  et  $1740\text{ cm}^{-1}$ . La concentration initiale de polluant n'affecte la production de  $\text{N}_2\text{O}_5$  que dans la mesure où l'oxydation avancée du COV produit de l'eau, qui peut réagir avec  $\text{N}_2\text{O}_5$  pour former  $\text{HNO}_3$  selon la réaction :  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$ . De plus,  $\text{N}_2\text{O}_5$  résulte de la réaction :  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$  et  $\text{NO}_3$  réagit avec les produits de dissociation de l'eau (e.g.  $\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$  ;  $\text{OH}$  résultant lui-même de la dissociation par collision électronique de  $\text{H}_2\text{O}$ ) limitant ainsi la formation de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Notons que la vapeur d'eau est présente dans nos conditions puisque l'humidité relative durant nos expériences étant comprise entre  $20$  et  $40\%$ .

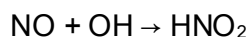
L'acide nitrique est un produit majoritaire des décharges dans l'air ; on le reconnaît sur les spectres FTIR par ses pics à  $1325\text{ cm}^{-1}$  et  $1718\text{ cm}^{-1}$ . Sa production est issue du mécanisme précédemment évoqué et de l'oxydation du  $\text{NO}_2$  par  $\text{OH}$  :



Le troisième corps dans la réaction précédente est souvent  $\text{N}_2$ . La formation d'acide nitrique dépend avant tout de la densité d'énergie déposée dans le gaz. L'influence de la concentration initiale de polluant semble influencer légèrement la production de  $\text{HNO}_3$  dans

le sens où l'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution de la production de  $\text{HNO}_3$ .

Du  $\text{HNO}_2$  est aussi détecté grâce à son pic à  $1263\text{ cm}^{-1}$ . Le  $\text{HNO}_2$  est produit à partir de la réaction du NO avec OH :



La production de  $\text{HNO}_2$  tend à augmenter avec la densité d'énergie comme c'est le cas pour beaucoup d'espèces. L'augmentation de la concentration initiale de toluène tend à augmenter la production de  $\text{HNO}_2$ , contrairement au cas de  $\text{HNO}_3$ .

Dans le cas du traitement du toluène, on note la présence de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) pour des fréquences de  $3560\text{ cm}^{-1}$  et de  $2360\text{ cm}^{-1}$ ; on trouve également du monoxyde de carbone (CO) dont la forme des branches P-R est caractéristique vers  $2150\text{ cm}^{-1}$ .

D'autres sous-produits du traitement du toluène sont détectés comme par exemple l'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) qui présente un pic d'absorption à  $1105\text{ cm}^{-1}$ . Sa production dépend de la concentration initiale ; plus la concentration initiale en toluène est importante, plus la production d'acide formique est importante. Il est créé à relativement basse puissance et ne varie plus beaucoup en fonction de la densité d'énergie.

Du formaldéhyde ( $\text{HCHO}$ ) est également produit dans le réacteur, caractérisé par une bande d'absorption IR à environ  $2825\text{ cm}^{-1}$  ; sa production augmente quand la concentration initiale de toluène augmente.

Une particularité du toluène, comme d'ailleurs des autres molécules aromatiques, est de polymériser et donc de produire un composé solide formant un dépôt de couleur brune sur les parois du réacteur ainsi que sur les surfaces en aval du réacteur. Ce type de dépôt est couramment observé et analysé lors du traitement du toluène (Chang et Lin 2005), du cyclohexane (Machala, et al. 2005) ou encore du benzène (Ye, et al. 2008). Ce produit solide est issu d'une réaction de polymérisation ayant lieu dans la décharge. Une analyse de la composition de ce dépôt effectuée par Parissi (Parissi 1999), indique la présence d'un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

### 6.8.2 Méthanol

Les produits en sortie de réacteur dans le cas du traitement du méthanol sont comparables à ceux présents dans le cas du toluène. Pour le méthanol, on notera logiquement la diminution notable de production d'acide formique (sept carbones pour le toluène contre un seul pour le méthanol – les concentrations d'entrée sont sensiblement identiques).

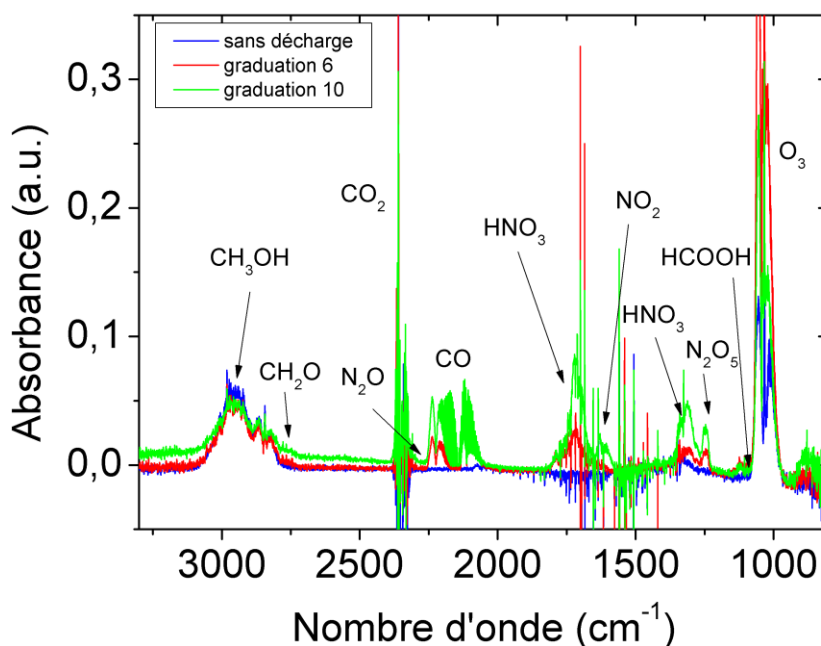


Figure 6-25 : Spectre FTIR dans le cas du traitement du méthanol

Le formaldéhyde est détecté dans l'effluent. Le méthanol peut s'oxyder en formaldéhyde soit par l'intermédiaire de  $\text{CH}_3\text{O}$ , soit par l'intermédiaire de  $^*\text{CH}_2\text{OH}$ . L'acide formique peut quant à lui être une espèce issue de l'oxydation du formaldéhyde, et peut enfin être oxydé afin de produire du  $\text{CO}_2$ . Bien que non quantifiée précisément, la concentration en formaldéhyde semble être très faible. Le formaldéhyde produit réagit presque en totalité pour former du  $\text{CO}$  par l'intermédiaire de  $\text{HCO}$ . Une voie d'oxydation directe du formaldéhyde en  $\text{CO}_2$  a également été détectée en photocatalyse (Muggli, Odland et Schmidt 2000). La formation de formaldéhyde par l'intermédiaire du radical methoxy ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) se réalise lorsque le méthanol réagit principalement avec  $\text{OH}$  et  $\text{O}$ . La création de  $\text{CH}_3\text{O}$  implique souvent la formation de nitrite de méthyle ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) ou bien de nitrate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ ) ; or ces espèces ne sont pas détectées sur les spectres FTIR. Dans le cas du traitement par plasma non-thermique, la voie de formation par  $^*\text{CH}_2\text{OH}$  semble être la plus plausible. Les mécanismes d'oxydation ne peuvent expliquer en totalité la disparition du méthanol comme indiqué par

Sato et al. (Sato, Kambe et Nishiyama 2005). Les réactions impliquant les espèces moléculaires excitées et les espèces ioniques doivent jouer un rôle important comme c'est le cas pour la décomposition de l'éthanol.

### 6.8.3 Acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )

Le spectre de l'acétone en l'absence de plasma présente certaines bandes d'intensité assez fortes qui peuvent malheureusement masquer les sous-produits formés dans la décharge.

La Figure 6-26 présente, pour deux densités d'énergie différentes, les spectres FTIR obtenus après injection d'acétone dans la décharge.

En plus des habituels sous-produits de décharge comme l'ozone, le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  et le  $\text{HNO}_3$ , le formaldéhyde est détecté dans l'effluent de sortie. Comme pour le méthanol, de l'acide formique est observé mais en très faible quantité si on compare ces résultats à ceux qui avaient été obtenus pour le toluène.

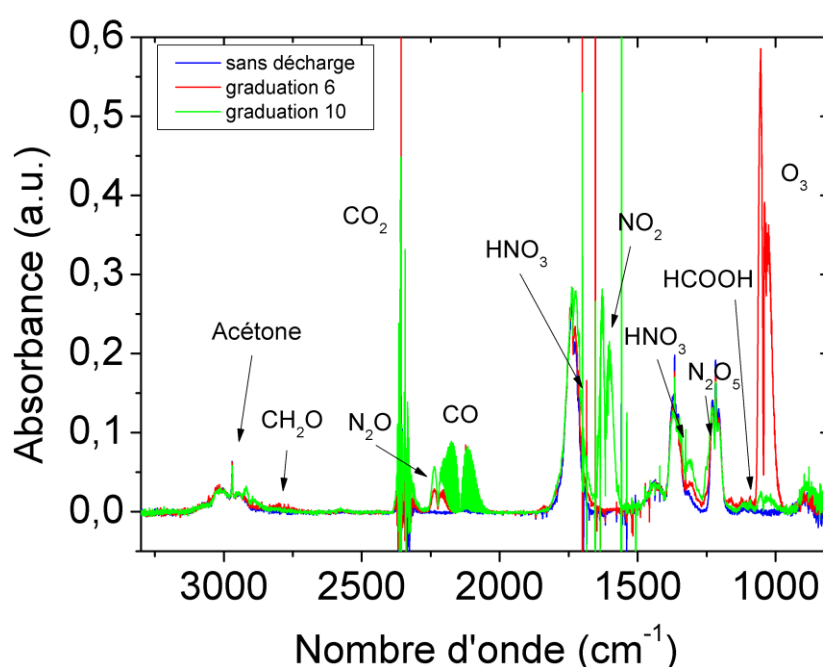


Figure 6-26 : Spectre FTIR dans le cas du traitement de l'acétone

### 6.8.4 Comparaison des produits de décharge

Une rapide comparaison des sous-produits peut être effectuée à partir des spectres obtenus dans des conditions de densité d'énergie et de concentration similaires. La majorité des

espèces sont produites en concentration supérieure dans le cas du toluène par rapport à l'acétone et surtout au méthanol. Cet ordre est évidemment respecté pour les espèces carbonées ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , acide formique) car le nombre d'atomes de carbone du toluène est supérieur à celui de l'acétone et à celui du méthanol, mais également pour d'autres composés comme  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  et  $\text{HNO}_2$ . L'ordre toluène > acétone > méthanol est respecté pour tous les sous-produits, à l'exception de l'ozone pour lequel sa concentration est la plus élevée dans le cas du méthanol, devant l'acétone puis le toluène.

## 6.9 Conclusion

Les expériences menées sur le réacteur pilote EDF R&D ont permis de confirmer la possibilité de traitement de COV par plasmas non-thermiques. Malgré l'utilisation de débits de gaz plus importants par rapport à la majorité des études trouvées dans la littérature, les valeurs d'énergies spécifiques obtenues pour la conversion du toluène ou du méthanol sont concordantes avec celles obtenues à débits plus faibles. Les performances de conversion obtenues lors du traitement de l'acétone ont pu être comparées entre les essais à faibles débits et les essais à débits plus importants (rapport 1000 entre les débits en laboratoire et les débits utilisés lors de ces essais). Un taux de conversion de 17 % est obtenu pour une densité de 100 J/L lors du traitement dans le réacteur pilote alors qu'un taux de conversion de 23 % est obtenu à la même densité d'énergie lors des essais à 2 L/min. La densité d'énergie constitue le paramètre prépondérant pour les performances de traitement de COV. La montée en échelle du procédé ne semble pas introduire de différences notables dans les résultats.

Une différence importante concernant les valeurs de températures du gaz en sortie de réacteur est observée lors des essais à forts débits. Malgré une gamme de densité d'énergie équivalente, la puissance injectée dans la décharge lors des essais sur le réacteur pilote est beaucoup plus importante (jusqu'à un rapport 1000, équivalent au rapport des débits). Ces fortes puissances entraînent un échauffement non négligeable du flux d'air dans le réacteur (jusqu'à la centaine de degrés Celsius). Cette chaleur peut constituer un atout du point de vue d'un procédé de traitement de gaz associant plasma non-thermique et catalyseur en aval de la décharge.





## Conclusion générale

L'utilisation de décharges électriques à des fins de dépollution a depuis longtemps été l'objet de recherches et d'une certaine spéculation vis-à-vis des performances envisagées. Jusqu'à présent, les applications commerciales de ce type de procédé sont restées faibles, principalement à cause de deux problèmes majeurs : le premier concerne la formation de sous-produits dans la décharge, le second est une efficacité énergétique du procédé plutôt faible qui conduit à des consommations électriques prohibitives en cas de traitement de forts débits.

L'objectif principal de ce travail portait sur la possibilité d'augmenter l'efficacité énergétique d'un procédé de dépollution de gaz par plasma non-thermique de type décharge sur barrière diélectrique (DBD), le but étant d'obtenir principalement, à puissance électrique injectée équivalente, un taux plus élevé de conversion du polluant. Deux voies ont été explorées :

- la modification du mode de dépôt d'énergie dans le plasma par application d'impulsions de tension à faible temps de montée,
- le couplage d'un dispositif catalytique en aval du réacteur plasma.

L'étude du mode de dépôt d'énergie dans le réacteur a été réalisée premièrement en comparant l'action d'une alimentation impulsionnelle possédant un temps de montée en tension d'environ 25 ns, avec celle d'alimentations électriques présentant des temps de montée bien plus longs ( $\mu$ s et ms). Concernant l'effet du signal de tension sur la décharge, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- un signal impulsionnel rapide permet le claquage du gaz à une valeur de champ électrique externe plus élevée ;
- l'augmentation du champ électrique externe lors du claquage ne permet pas de modifier l'efficacité de production d'espèces actives dans la décharge ;
- la même efficacité énergétique, quelle que soit l'alimentation électrique utilisée, est obtenue aussi bien en géométrie pointes-pointes qu'en géométrie cylindrique ;
- la réactivité chimique de la décharge indépendante du champ externe peut être expliquée par le fait que la majeure partie de la production d'espèces dans une décharge DBD s'effectue durant la phase de propagation et dans la tête du streamer,

phase pendant laquelle le champ électrique externe influe peu sur le champ électrique propre du streamer.

L'étude de l'influence de la géométrie des électrodes, de la distance inter-électrode et de la fréquence du signal d'alimentation, n'a pu montrer de variations d'efficacité énergétique de la décharge (à produire des espèces réactives) significatives autres que thermiques.

La puissance injectée dans la décharge et plus particulièrement la densité d'énergie, semble être le seul paramètre influant sur la conversion de COV ou bien, en l'absence d'effet de chauffage du gaz, sur la production d'ozone dans la décharge : seule compte l'énergie déposée et non son mode de dépôt dans le gaz.

Une étude paramétrique, réalisée sur la conversion de trois COV (l'éthanol, l'acétone et la méthyleéthylecétone) a permis de conclure sur l'avantage de fonctionner à des valeurs de concentration relativement élevées afin d'abaisser le coût énergétique de traitement par molécule. Une augmentation de la concentration initiale en polluant se traduit malheureusement par une baisse de la performance globale de la décharge. La conversion étant principalement dépendante de la densité d'énergie, un fonctionnement à faible débit doit être privilégié. L'analyse des sous-produits de décharge obtenus pour ces trois COV fait apparaître la formation de formaldéhyde, d'acide formique ou encore d'acétaldéhyde. Le traitement de ces sous-produits constitue également un enjeu majeur afin de rendre la technologie plasma viable.

L'association d'un plasma avec un catalyseur permet en partie de remédier au problème des sous-produits. Un catalyseur Pt/Pd de type automobile mis en œuvre dans ce travail permet d'augmenter la conversion en CO<sub>2</sub>. Toutefois l'adsorption sur les parois peut fausser les résultats et seules des expériences de longue durée permettent de statuer sur l'efficacité de conversion. Le catalyseur à température ambiante n'a pas d'effet sur la conversion directe du polluant. Une température minimum permettant une activité catalytique thermique doit être atteinte afin d'obtenir une synergie entre le plasma et le catalyseur pour la conversion du COV. L'étude de ce type d'association doit donc veiller à différencier une synergie relative à la conversion du polluant et une synergie au niveau de l'oxydation des sous-produits. Les expériences conduites en utilisant un catalyseur MnO<sub>2</sub> ont montré que dans des conditions *a priori* défavorables, i.e. catalyseur saturé et à température ambiante (20 °C), le traitement par le couplage du catalyseur en aval du réacteur plasma conduisait à une élimination de la phase gazeuse de 78 % de l'éthanol introduit dans le réacteur (450 ppm), avec un bilan carbone montrant un déficit en carbone important. Ce déficit est principalement attribué à l'acide acétique adsorbé sur le catalyseur (intermédiaire réactionnel majoritaire d'oxydation

de l'éthanol). La synergie ici observée entre plasma et catalyse, la stabilité des performances constatées au cours d'une durée d'expérience certes réduite (20 minutes), et la preuve que le CO<sub>2</sub> peut être stocké sur le catalyseur (et donc ne pouvant pas contribuer au bilan carbone établi en phase gazeuse), semblent être des éléments prouvant que le couplage plasma/catalyse peut constituer une voie prometteuse d'amélioration de l'efficacité énergétique d'un procédé de traitement de COV par plasma.

Les essais réalisés sur un réacteur pilote pouvant traiter des débits de gaz jusqu'à plusieurs centaines de m<sup>3</sup>/h ont permis de confirmer la prépondérance de la densité d'énergie. Comme à faible débit, le type de molécule polluante traitée influe grandement sur les performances du système. Etant donné les débits importants, une puissance électrique élevée sera nécessaire afin d'obtenir une densité d'énergie suffisante pour la conversion du COV. Un fonctionnement à débit de gaz trop élevé doit être banni afin de conserver une consommation électrique raisonnable. La montée en échelle du procédé ne semble pas modifier les performances globales du système en ce qui concerne la conversion du COV. Des résultats obtenus à faible débit peuvent donc être transposés à des systèmes de plus grandes dimensions (débit plus important et puissance injectée plus importante), puisque la densité d'énergie semble rester le paramètre principal d'efficacité du procédé. Les expériences de montée en échelle ont également montré que des températures avoisinant 100°C étaient obtenues en sortie de réacteur pour des densités d'énergie n'excédant pas 180 J/L ; ces pertes pourraient être efficacement mises à profit pour le couplage d'un dispositif catalytique en aval du réacteur plasma.

Enfin, d'un point de vue procédé, les conditions optimales d'un système de dépollution par plasma non-thermique sont un fonctionnement à débit faible ou du moins limité, permettant l'injection d'une densité d'énergie suffisante à atteindre un taux de conversion élevé, ainsi qu'une concentration en polluant élevée. Les performances du plasma vis-à-vis de la conversion du polluant vont fortement baisser lorsque la concentration initiale augmentera. Cette baisse de performance peut être compensée par une augmentation du temps de résidence. Le temps de résidence peut être modifié en abaissant le débit ou bien en augmentant la distance sur laquelle les molécules seront au contact des décharges ; cela peut être réalisé par exemple en faisant recirculer l'air chargé en COV dans le réacteur, au moyen d'un fonctionnement en boucle fermée.



## Bibliographie

(EEA), European Environment Agency. «EEA-32 NMVOC Emissions.» 2007.

Abahazem, A. «Etude expérimentale des décharges couronne pour la dépollution des gaz.» Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2009.

Aggadi, N., M. Redolfi, X. Duten, A. Michau, et K. Hassouni. «Investigation of Discharge Dynamics and chemical kinetics in microdischarges generated in nanosecond multipin-to-plane pulsed N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> corona systems.» *Plasma processes and polymers* 6, 2009: 347-359.

Ahmar, E. El, C. Met, O. Aubry, A. Khacef, et J.M. Cormier. «Hydrogen enrichment of a methane-air mixture by atmospheric pressure plasma for vehicle applications.» *Chemical Engineering Journal* 116, 2006: 13-18.

Allegraud, K. «Décharge à barrière diélectrique de surfaces : physique et procédé.» Thèse de doctorat de l'école Polytechnique, 2008.

Atkinson, R., et al. «Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume I – gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species.» *Atmos. Chem. Phys.* 4, 2004: 1461-1738.

Atkinson, R., et al. «Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry.» *J. Phys. Chem. Data. Ref.* 26, 1997: 512-1011.

Atkinson, R., et al. «Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement VI. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry.» *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1997: 1329 - 1499.

Atkinson, R., et al. «Summary of Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry.» *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2001: 1-56.

Aubry, O., C. Met, A. Khacef, et J.M. Cormier. «On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming.» *Chemical Engineering Journal* 106, 2005: 241-247.

Aubry, O., et J.M. Cormier. «Improvement of the diluted propane efficiency treatment using a non-thermal plasma.» *Plasma Chem. Plasma Process.* 29, 2009: 13-25.

Babaeva, N. Yu., et G.V. Naidis. «Simulation of positive streamers in air in weak uniform electric fields.» *Physics Letters A* 215, 1996: 187-190.

Baulch, D.L., et al. «Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I .» *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23, 1994: 847-1033.

Blin-Simiand, N., F. Jorand, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, et J.-R. Vacher. «Plasma reactivity and plasma-surface interactions during treatment of toluene by a dielectric barrier discharge.» *Plasma Chem. Plasma Process.* 28, 2008: 429-466.

- Blin-Simiand, N., F. Jorand, Z. Belhadj-Miled, S. Pasquiers, et C. Postel. «Influence of temperature on the removal of toluene by dielectric barrier discharge.» *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology* 1, 2007: 64-70.
- Blin-Simiand, N., S. Pasquiers, F. Jorand, C. Postel, et J-R. Vacher. «Removal of formaldehyde in nitrogen and dry air by a DBD : importance of temperature and role of nitrogen metastable states.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 2009: 122003.
- Blin-Simiand, N., S. Pasquiers, F. Jorand, L. Magne, et C. Postel. «Plasma kinetic involved in the removal of formaldehyde by a DBD discharge in mixtures of atmospheric gases.» *ISNTP-7*. St John's Newfoundland, Canada, 2010.
- Bo, Z., J. Yan, X. Li, Y. Chi, et K. Cen. «Scale-up analysis and development of gliding arc discharge facility for volatile organic compounds decomposition.» *Journal of Hazardous materials* 155, 2008: 494-501.
- Campbell, I.M., et C.N. Gray. «Rate Constants for O(3P) Recombination and Association with N(4S).» *Chem. Phys. Lett.* 18, 1973.
- Celestin, S., Z. Bonaventura, O. Guaitella, A. Rousseau, et A. Bourdon. «Influence of surface charges on the structure of a dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure: experiment and modelling.» *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 47, 2009: 22810.
- Centi, G., P. Ciambelli, S. Perathoner, et P. Russo. «Environmental catalysis: trends and outlook.» *Catalysis Today* 75, 2002: 3-15.
- Chang, C-L., et T-S. Lin. «Decomposition of toluene and acetone in packed dielectric barrier discharge reactors.» *Plasma chemistry and plasma processing* 25, 2005: 227-243.
- Chirokov, A., A. Gutsol, et A. Fridman. «Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharge.» *Pure Appl. Chem.* 77, 2005: 487-495.
- Chum, H. L., M. Ratcliff, F. L. Posey, J. A. Turner, et A. J. Nozik. «Photoelectrochemistry of levulinic acid on undoped platinized n-TiO<sub>2</sub> powders.» *J. Phys. Chem.* 87, 1983: 3089-3093.
- CITEPA / format SECTEN. «Inventaire des Emissions de polluants atmosphériques en France.» Avril 2011.
- CITEPA. «Emissions dans l'air en France - Substances relatives à l'acidification, l'eutrophisation et à la pollution photochimique.» mai 2010.
- Cloirec, P. Le. «COV (Composés Organiques Volatils).» *Techniques de l'ingénieur, base documentaire Environnement [G 1835]*, 2004.
- Coronado, J.M., S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, et M.A. Anderson. «Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species.» *Journal of Catalysis* 219, 2003: 219-230.
- Creyghton, Y.L.M. «Pulsed Positive Corona Discharges. Fundamental study and application to flue gas treatment.» Thèse de l'université d'Eindhoven, 1994.

- Czernichowski, A. «Gliding arc. Applications to engineering and environment control.» *Pure Appl. Chem.* 66, 1994: 1301-1310.
- Datta, I., et D.G. Allen. «Biofilter technology.» Dans *Biotechnology for odor and air pollution control*, de A. Singh Z. Shareefden, p 125-145. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- «décret n° 2006-623 du 29 mai 2006.» *Journal Officiel de la République Française*. publié le 30 mai 2006.
- Delagrangé, S., L. Pinard, et J.M. Tatibouët. «Combination of non-thermal plasma and a catalyst for toluene removal from air : Manganese based oxide catalysts.» *Applied Catalysis B : Environmental* 68, 2006: 92-98.
- Demidiouk, V., S.I. Moon, et J.O. Chae. «Toluene and butyl acetate removal from air by plasma-catalytic system.» *Catalysis Communications* 4, 2003: 51-56.
- DeMore, W.B., et al. *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12*. Pasadena CA: JPL Publication 97-4, 1997.
- Dhandapani, B., et S.T. Oyama. «Gas phase ozone decomposition catalysts.» *Applied Catalysis B: Environmental* 11, 1997: 129-166.
- «directive 1999/13/CE du Conseil de l'Union européenne du 11 mars 1999.» *Journal officiel des Communautés européennes*. publiée le 29 mars 1999.
- Du, C. M., J.H. Yan, et B. Cheron. «Decomposition of toluene in a gliding arc discharge plasma reactor.» *Plasma Sources Sci. Technol.* 16, 2007: 791-797.
- Dubois, D. «Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma de laboratoire pour des études sur la dépollution des gaz d'échappement.» Thèse de doctorat de l'université Toulouse III, 2006.
- Durme, J. Van, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, et H. Van Langenhove. «Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge.» *Chemosphere* 68, 2007: 1821-1829.
- Durme, J. Van, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, et H. Van Langenhove. «Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system.» *Applied Catalysis B: Environmental* 74, 2007: 161-169.
- Eichwald, O., et al. «Experimental analysis and modelling of positive streamer in air: toward an estimation of O and N radical production.» *J. Phys. D: Appl. Physics* 41, 2008: 234002.
- Eichwald, O., N.A. Guntoro, M. Yousfi, et M. Benhenni. «Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO<sub>x</sub> removal in an air corona discharge.» *J. Phys. D :Appl. Phys.* 35, 2002: 439.
- Eliasson, B., et U. Kogelschatz. «Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing.» *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE* 19, 1991: 1063-1077.
- Eliasson, B., W. Egli, et U. Kogelschatz. «Modelling of dielectric barrier discharge chemistry.» *Pure Appl. Chem.* 66, 1994: 1275-1286.



- Faider, W., S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, P. Jeanney, F. Jorand, et L. Magne. «Kinetics analysis of acetaldehyde removal by non-thermal plasmas of atmospheric gases.» *20th International Symposium on Plasma Chemistry*. Philadelphie, USA, 2010.
- Fang, Z., Y. Qiu, Y. Sun, H. Wang, et K. Edmund. «Experimental study on discharge characteristics and ozone generation of dielectric barrier discharge in a cylinder-cylinder reactor and a wire-cylinder reactor.» *Journal of Electrostatics* 66, 2008: 421-426.
- Flitti, A., et S. Pancheshnyi. «Gas heating in fast pulsed discharges in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixtures.» *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 45, 2009: 21001.
- Fouad, L., et S. Elhazek. «Effect on humidity on positive corona discharge in a three electrode system.» *Journal of Electrostatics* 35, 1995: 21-30.
- Fridman, A., A. Chirokov, et A. Gutsol. «Non-thermal atmospheric discharges.» *J. Phys. D : Appl. Phys.* 38, 2005.
- Futamura, S., A. Zhang, H. Einaga, et H. Kabashima. «Involvement of catalyst materials in non-thermal plasma chemical processing of hazardous materials.» *Catalysis Today* 72, 2002: 259-265.
- Ge, H., L. Zhang, L. Yan, D. Mi, et Y. Zhu. «Parameter optimization of excited OH radical in multi-needle to plate negative DC corona discharge.» *Journal of Electrostatics* 69, 2011: 529-532.
- Gibalov, V., et G.J. Pietsch. «Properties of dielectric barrier discharges in extended coplanar electrode systems.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 2004: 2093-2100.
- Gibalov, V.I., et G.J. Pietsch. «The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces.» *J. Phys. D : Appl. Phys.* 33, 2000: 2618-2636.
- Goldman, M., A. Goldman, et R.S. Sigmond. «The corona discharge, its properties and specific uses.» *Pure Appl. Chem.* 57, 1985: 1353-1362.
- Grangé, F., N. Soulem, J.F. Loiseau, et N. Spyrou. «Numerical and experimental determination of ionizing front velocity in a DC point-to-plane corona discharge.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26, 1995: 1619-1629.
- Guaitella, O. «Nature de la synergie plasma-photocatalyseur pour la destruction d'un composé organique volatil type : l'acétylène.» Thèse de doctorat de l'école Polytechnique, 2006.
- Guo, Y., X. Liao, J. He, W. Ou, et D. Ye. «Effect of manganese oxide catalyst on the dielectric barrier discharge decomposition of toluene.» *Catalysis Today* 153, 2010: 176-183.
- Hagelaar, G. J. M., et L.C. Pitchford. «Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models.» *Plasma Sources Science and Technology* 14, 2005: 722-733.
- Hammer, T. «Application of plasma technology in environmental techniques .» *Contrib. plasma Phys.* 39, 1999: 5 441-462.

- Han, D.H., T. Stuchinskaya, Y.S. Won, W.S. Park, et J.K. Lim. «Oxidative decomposition of aromatic hydrocarbons by electron beam irradiation.» *Radiation Physics and Chemistry* 67, 2003: 51-60.
- Harling, A. M., D. J. Glover, J. C. Whitehead, et K. Zhang. «The role of ozone in the plasma-catalytic destruction of environmental pollutants.» *Applied Catalysis B: Environmental* 90, 2009: 157–161.
- Herron, J. T., et D. S. Green. «Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry. Part II. Neutral Species Reactions.» *Plasma Chem. Plasma Process.* 21, 2001: 459-481.
- Heymes, F. «Traitement d'air chargé en COV hydrophobe par un procédé hybride : Absorption - pervaporation.» Thèse de l'université de Montpellier, 2005.
- Hill, S.L., H.H. Kim, S. Futamura, et J.C. Whitehead. «The destruction of atmospheric pressure propane and propene using a surface barrier discharge reactor.» *28th ICPIG*. Prague, République tchèque, 2007.
- Holzer, F., U. Roland, et F.-D. Kopinke. «Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds Part 1. Accessibility of the intra-particle volume.» *Applied Catalysis B: Environmental* 38, 2002: 163-181.
- Horvath, M., et E. Kiss. «Comparison of unidirectional and bi-directional pulse driven corona discharge reactors for decomposition of hazardous gases.» *Journal of Electrostatics* 63, 2005: 993-998.
- Hsiao, M.C., B.T. Meritt, B.M. Penetrante, G.E. Vogtlin, et P.H. Wallman. «Plasma-assisted decomposition of methanol and trichloroethylene in atmospheric pressure air streams by electrical discharge processing.» *J. Appl. Phys.* 78, 1995: 3451.
- Hwang, S-J., et D. Raftery. «In situ solid-state NMR studies of ethanol photocatalysis : characterization of surface sites and their reactivities.» *Catalysis Today* 49, 1999: 353-361.
- Ibrahim, H., et H. de Lasa. «Photo-catalytic degradation of airborne pollutants apparent quantum efficiencies in a novel photo-CREC-air reactor.» *Chemical Engineering Science* 58, 2003: 943-949.
- Indarto, A., et al. «Advanced VOCs decomposition method by gliding arc plasma.» *Chemical Engineering Journal* 131, 2007: 337-341.
- Inoue, K., K. Furuki, H. Okano, Y. Yamagata, et K. Muraoka. «A new decomposition system for volatile organic compounds using combinations of dielectric barrier discharges with zeolite honeycomb sheets.» *Electrical Engineering in Japan* 168, 2009: 1-10.
- Itikawa, Y. «Cross Sections for Electron Collisions with Nitrogen Molecules.» *J. Phys. Chem. Ref. Data* 35, 2006: 31-53.
- Jani, M.A., K. Takaki, et T. Fujiwara. «Streamer polarity dependence of NO<sub>x</sub> removal by dielectric barrier discharge with a multipoint to plane geometry.» *J. Phys. D : Appl. Phys.* 32, 1999: 2560-2567.
- Jarrige, J. «Etude expérimentale des décharges électriques impulsionnelles nanoseconde à pression atmosphérique.» Thèse de doctorat de l'université de Rouen, 2008.

Jarrige, J., et P. Vervisch. «Decomposition of three volatile organic compounds by nanosecond pulsed corona discharge : Study of by-products formation and influence of high voltage pulse parameters.» *Journal of Applied Physics* 99, 2006: 113303.

Jidenko, N., M. Petit, et J.P. Borra. «Electrical characterization of microdischarges produced by dielectric barrier discharge in dry air at atmospheric pressure.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 2008: 281-293.

Joseph, G.T., et D.S. Beachler. «Scrubber Systems Operation Review.» *APTI Course SI:412C*. EPA, 1998.

Kabouzi, Y., et al. «Abatement of perfluorinated compounds using microwave plasmas at atmospheric pressure.» *J. Appl. Phys.* 93, 2003.

Kalra, C.S., Y.I. Cho, A. Gutsol, A. Fridman, et T.S. Rufael. «Gliding arc in tornado using a reverse vortex flow.» *Review of Scientific Instruments* 76, 2005: 025110.

Kanzari, Z., M. Yousfi, et A. Hamani. «Modeling and basic data for streamer dynamics in N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> discharges.» *Journal of applied physics* 84, 1998: 4161-4169.

Khan, F.I., et A.K. Ghoshal. «Removal of volatile organic compounds from polluted air.» *Journal of loss prevention in the process industries* 13, 2000: 527-545.

Kim, G.H., S.Y. Jeong, et H.C Kwon. «Capacitance between an atmospheric discharge plasma and the dielectric electrode in the parallel cell reactor.» *Journal of the Korean Physical Society* 49, 2006: 1307-1311.

Kim, K.T., Y.H. Song, D.H. Lee, M.S. Cha, et J.O. Lee. «Characteristics of CF<sub>4</sub> treatment process with various operating conditions of rotating arc.» *18th ISPC*. 2007.

Kirkpatrick, M. J., E. Odic, J-P. Leininger, G. Blanchard, S. Rousseau, et X. Glipa. «Plasma assisted heterogeneous catalytic oxidation of carbon monoxide and unburned hydrocarbons: Laboratory-scale investigations Applied Catalysis B: Environmental 106 (2011).» *Applied Catalysis B: Environmental* 106, 2011: 160-166.

Koeta, O., N. Blin-Simiand, S. Pasquiers, A. Bary, F. Jorand, et C. Postel. «Removal of acetaldehyde by a dielectric barrier discharge: effects of temperature and oxygen percentage.» *12th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone 12)*. Teplice, Slovaquie, 2010. 402-406.

Kogelschatz, U. «Applications of microplasmas and microreactor technology.» *Contrib. Plasma Phys.* 47, 2007: 80-88.

Kogelschatz, U. «Dielectric barrier discharge : Their history, discharge physics and industrial applications.» *Plasma Chem. and Plasma Proc.* 23, 2003.

Kogelschatz, U. «Silent discharges for the generation of ultraviolet and vacuum ultraviolet excimer radiation.» *Pure & Appl. Chem.* 62, 1990: 1667-1674.

- Kogelschatz, U., B. Eliasson, et W. Egli. «From ozone generators to flat television screens : history and future potential of dielectric barrier discharges.» *Pure Appl.Chem.* 71, 1999: 1819-1828.
- Kogoma, M., Y. Miki, K. Tanaka, et K. Takahashi. «Highly efficient VOC decomposition using a complex system (OH radical, ozone-UV, and TiO<sub>2</sub>).» *Plasma Process. Polym.* 3, 2006: 727-733.
- Korzekwa, R., L. Rosocha, et Z. Falkenstein. «Experimental results comparing pulsed corona and dielectric barrier discharges for pollution control.» *Proceedings of the Eleventh IEEE International Pulsed Power Conference*. Baltimore Maryland, 1997.
- Kossyi, I. A., A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev, et V. P. Silakov. «Kinetic Scheme of the Non-equilibrium Discharge in Nitrogen-Oxygen Mixture.» *Plasma Sources Sci. Technol.* 1, 1992: 207-220.
- Kozlov, K.V., H-E. Wagner, R. Brandenburg, et P. Michel. «Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34, 2001: 3164-3176.
- Kudryashov, S., A. Ochered'ko, A. Ryabov, et G. Shchyogoleva. «Oxidation of propylene with oxygen and air in a barrier discharge in the presence of octane.» *Plasma Chem. Plasma Process.* 31, 2011: 649-661.
- LODKiS : Looped 0D Kinetic Solver (version 1, juin 2010). Université Paris-Sud Orsay, L. Magne, DIREBIO-LPGP (UMR8578 du CNRS), .
- Lagarkov, A. N., et I.M. Rutkevich. *Ionization waves in electrical breakdown of gases*. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
- Laroussi, M., X. Lu, V. Kolobov, et R. Arslanbekov. «Power consideration in the pulsed dielectric barrier discharge at atmospheric pressure.» *Journal of Applied Physics* 96, 2004: 3028-3030.
- Lee, H.M., et M.B. Chang. «Gas-phase removal of Acetaldehyde via Packed-Bed dielectric barrier discharge reactor.» *Plasma Chem. Plasma Process.* 21, 2001.
- Levko, D., A. Shchedrin, V. Chernyak, S. Olszewski, et O. Nedybaliuk. «Plasma kinetics in ethanol/water/air mixture in a 'tornado'-type electrical discharge.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 2011: 145206.
- Lock, E.H., A.V. Saveliev, et L.A. Kennedy. «Methanol and Dimethyl sulphide removal by pulsed corona part I : Experiment.» *Plasma Chem. Plasma Process.* 26, 2006: 527-542.
- Machala, Z., E. Marode, M. Morova, et P. Lukac. «DC glow discharge in atmospheric air as a source for volatile organic compounds abatement.» *Plasma Process. Polym.* 2, 2005: 152-161.
- Majumdar, A., et R. Hippler. «Development of dielectric barrier discharge plasma processing apparatus for mass spectrometry and thin film deposition.» *Review of Scientific Instruments* 78, 2007: 075103.
- Marinov, N. M. «A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation.» *Int. Journal of Chem. kinetics* 31, 1999: 183-220.

- Marode, E., et al. «Physics and applications of atmospheric non-thermal air plasma with reference to environment.» *Plasma Phys. Control. Fusion* 51, 2009: 124002.
- Martens, T., A. Bogaerts, et J. van Dijk. «Pulse shape influence on the atmospheric barrier discharge.» *Applied Physics Letters* 96, 2010: 131503.
- Massines, F., et G. Gouda. «A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31, 1998: 3411-3420.
- Masuda, S., M.Sato, et T. Seki. «High efficiency ozonizer using traveling wave pulse voltage.» *IEEE Trans. on Industry applications* 22, 1986: 886-891.
- Masuda, S., S. Hosokawa, X. Tu, et Z. Wang. «Novel plasma chemical technologies - PPCP and SPCP for control of gaseous pollutants and air toxics.» *Journal of Electrostatics* 34, 1995: 415-438.
- Mazen, A-S. «Positive wire-to-plane coronas as influenced by atmospheric humidity.» *IEEE Transactions on Industry Applications* 21, 1985: 35-40.
- Meek, J.M. «A theory of spark discharge.» *Physical Review* 57, 1940: 722-728.
- Mfopara, A. «Etude du traitement par décharges électriques à pression atmosphérique de deux molécules modèles : le naphthalène et le méthane. Application au traitement d'effluents automobile.» thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 2009, 91-102.
- Mfopara, A., M.J. Kirkpatrick, et E. Odic. «Dilute methane treatment by atmospheric pressure dielectric barrier discharge : Effects of water vapor.» *Plasma Chem. Plasma Process.* 29, 2008: 91-102.
- Mok, Y.S., et M.H. Cho. «Decomposition of volatile organic compounds by a microwave plasma discharge process at atmospheric pressure.» *acta physica slovac* 54, 2004: 11-25.
- Mok, Y.S., H.W. Lee, et Y.J. Hyun. «Flue gas treatment using pulsed corona discharge generated by magnetic pulse compression modulator.» *Journal of Electrostatics* 53, 2001: 195-208.
- Mok, Y.S., S.B. Lee, J.H. Oh, K.S. Ra, et B.H. Sung. «Abatement of trichloromethane by using nonthermal plasma reactors.» *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2008.
- Moore, D. Baker, et W.N. English. «Point-to-plane impulse corona.» *Journal of Applied Physics* 20, 1949: 370-375.
- Moreau, N., et al. «Propane dissociation in a non-thermal high pressure nitrogen plasma.» *J. Phys. D: Appl. Phys* 43, 2010: 285201.
- Morgan, W.L., et B. M. A. Penetrante. «ELENDF: A time-dependent Boltzmann solver for partially ionized plasmas.» *Comput. Physical Commun.* 58, 1990: 127-152.
- Motret, O., S. Pellerin, M. Nikravec, V. Massereau, et J.M. Pouvesle. «Spectroscopic characterization of CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> plasmas excited by a dielectric barrier discharge at atmospheric pressure.» *Plasma chemistry and plasma processing* 17, 1997: 393-407.

- Muggli, D.S., M.J. Odland, et L.R. Schmidt. «Effect of trichloroethylene on the photocatalytic oxidation of methanol on TiO<sub>2</sub>.» *Journal of Catalysis* 203, 2000: 51-63.
- Naccache, C. «Catalyse hétérogène dans les procédés industriels.» *Techniques de l'ingénieur*, 2005: base documentaire Chimie verte [J 1255] .
- Naidis, G.V. «Modelling of plasma chemical processes in pulsed corona discharges.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30, 1997: 1214-1218.
- Naidis, G.V. «On streamer interaction in a pulsed positive corona discharge.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29, 1996: 779-783.
- Namihira, T., et al. «Influence of gas flow rate and reactor length on NO removal using pulsed power.» *IEEE Transactions on plasma science* 29, 2001: 592-598.
- Nifuku, M., et al. «A study on the decomposition of volatil organic compounds by pulse corona.» *Journal of Electrostatics* 40&41, 1997: 687-692.
- Nilsson, J. Olof, et Jan E. Eninger. «Numerical Modeling of Ozone Production in a Pulsed Homogeneous Discharge: A Parameter Study .» *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE* , 1997: 73.
- Nimlos, M.R., E.J. Wolfrum, M.L. Brewer, J.A. Fennell, et G. Bintner. «Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol : Pathways and kinetic modeling.» *Environ. Sci. Technol.* 30, 1996: 3102-3110.
- O'Malley, A., et B.K. Hodnett. «The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation.» *Catalysis Today* 54, 1999: 31–38.
- Odic, E., A. Goldman, M. Goldman, M. Dhainaut, et R. Dussart. «Current distribution of ac surface discharges and associated chemistry.» *J. of Electrostatics* 64, 2006: 477-484.
- Odic, E., M. Dhainaut, M. Petit, A. Goldman, M. Goldman, et C. Karimi. «Approach of the Physical and Chemical Specific Properties of Pulsed Surface Dielectric Barrier Discharges in Air at Atmospheric Pressure.» *J. Adv. Oxid. Technol.* 6, 2003: 41-47.
- Ohko, Y., D.A. Tryk, K. Hashimoto, et A. Fujishima. «Autoxidation of acetaldehyde initiated by TiO<sub>2</sub> photocatalysis under weak UV illumination.» *J. Phys. Chem. B* 102, 1998: 2699-2704.
- Ojala, S., et et al. «Catalysis in VOC abatement.» *Top Catal* 54, 2011: 1224-1256.
- Okazaki, K., et T. Nozaki. «Ultrashort pulsed barrier discharges and applications.» *Pure Appl. Chem.* 74, 2002: 447-452.
- Okubo, M., T. Kuroki, K. Yoshida, et T. Yamamoto. «Single-Stage Simultaneous Reduction of Diesel Particulate and NO<sub>x</sub> Using Oxygen-Lean Nonthermal Plasma Application.» *IEEE Transactions on Industry Applications* 46, 2010: 2143.
- Ono, R., et T. Oda. «Ozone production process in pulsed positive dielectric barrier discharge.» *J. Phys. D: Appl. Physics* 40, 2007: 176-182.

- Parissi, L. «Etude d'un procédé de traitement d'air chargé en composés organiques volatils par décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique : mécanismes mis en oeuvre et recherche d'optimisation.» Thèse de doctorat de l'université Paris VI, 1999.
- Penetrante, B.M., et al. «Basic energy efficiency of plasma production in electrical discharge and electron beam reactors.» *Symposium on Non-thermal plasma Technology for Air contaminant Control*. Tokyo, 1996.
- Penetrante, B.M., et al. «Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing.» *Plasma Sources Sci. Technol.* 6, 1997: 251-259.
- Penetrante, B.M., J.N. Bardsley, et M.C. Hsiao. «Kinetic analysis of non-thermal plasmas used for pollution control.» *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 1997: 5007-5017.
- Peyrous, R. «The effect of relative humidity on ozone production by corona discharge in oxygen or air - A Numerical simulation- Part II : Air.» *Ozone Science and Engineering* 12, 1990: 41-63.
- Pietsch, G.J. «Peculiarities of dielectric barrier discharges.» *Contrib. Plasma Phys.* 41, 2001: 620-628.
- Pietsch, G.J., et V.I. Gibalov. «Dielectric barrier discharge and ozone synthesis.» *Pure & Appl. Chem.* 70, 1998: 1169-1174.
- Pignolet, P., S. Hadj-Ziane, B. Held, R. Peyrous, J.M. Benas, et C. Coste. «Ozone generation by point to plane corona discharge.» *J. Phys.D: Appl. Phys.* 23, 1990: 1069-1072.
- Radzig, A.A., et B.M. Smirnov. *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions in Springer Series in chemical Physics* 31. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1985.
- Raillard, C., V. Héquet, P. Le Cloirec, et J. Legrand. «Comparison of different TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the gas phase oxidation of volatile organic compounds.» *Water Science & Technology* Vol 50 No 4, 2004: 241-250.
- Redolfi, M. «Etude de l'oxydation de différents types d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non-thermiques à pression atmosphérique : Application à la problématique du démarrage à froid.» Thèse de l'université Paris XII, 2007.
- Revah, S., et J.M. Morgan-Sagastume. «Methods of odor and VOC control.» Dans *Biotechnology for odor and air pollution control*, de Z. Shareefden and A. Singh. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- Richards, J.R. «Control of gaseous emissions.» *APTI Course SI:415*. EPA, 1999.
- Rudolph, R., K-P. Francke, et H. Miessner. «Concentration dependence of VOC decomposition by dielectric barrier discharges.» *Plasma chemistry and plasma processing* 22, 2002: 401-412.
- Salge, J., et P. Braumann. «The influence of the voltage wave on the formation of ozone.» *Proc. 4th Int. Symp. On Plasma Chemistry*. 1979. 735-741.
- Salomons, S., R.E. Hayes, M. Poirier, et H. Sapoundjiev. «Modelling a reverse flow reactor for the catalytic combustion of fugitive methane emissions.» *Computers and chemical engineering* 28, 2004.



- Sato, T., M. Kambe, et H. Nishiyama. «Analysis of a methanol decomposition process by a nonthermal plasma flow.» *JSME International Journal. Series B* 48, 2005: 432-439.
- Sauer, M.L., et D.F. Ollis. «Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air.» *Journal of Catalysis* 158, 1996: 570-582.
- SECTEN, CITEPA/CORALIE/format. «Inventaire des Emissions de polluants atmosphériques en France.» février 2008.
- Shelef, M., et R.W. McCabe. «Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?» *Catalysis Today* 62, 2000: 35–50.
- Simek, M., M. Clupek, V. Babicky, et P. Sunka. «Production of reactive species by atmospheric pressure streamers in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixtures.» *Pure Appl. Chem.* 78, 2006: 1213-1225.
- Skoglundh, M., et E. Fridell. «Strategies for enhancing low-temperature activity.» *Topics in Catalysis* 28, 2004: 79-87.
- Smulders, E.H.W.M., B.I.J.M. van Heesch, et S.S.V.B. van Paasen. «Pulsed power corona discharges for air pollution control.» *IEEE Transactions on plasma science* 26, 1998: 1476-1484.
- Soltys, N. «Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils.» *Techniques de l'ingénieur, base documentaire Génie des Procédés [J 3928]* , 1998.
- Stefanovic, I., N.K. Bibinov, A.A. Deryugin, I.P. Vinogradov, A.P. Napartovich, et K. Wiesenmann. «Kinetics of ozone and nitric oxides in dielectric barrier discharges in O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> mixtures.» *Plasma Sources Sci. Technol.* 10, 2001: 406-416.
- Steinle, G., D. Neundorff, W. Hiller, et M. Pietralla. «Two-dimensional simulation of filaments in barrier discharge.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, 1999: 1350-1356.
- Subrahmanyam, Ch., A. Renken, et L. Kiwi-Minsker. «Catalytic non-thermal plasma reactor for abatement of toluene.» *Chem. Engin. Journal* 160, 2010: 677-682.
- Takaki, K., Y. Hatanaka, K. Arima, S. Mukaigawa, et T. Fujiwara. «Influence of electrode configuration on ozone synthesis and microdischarge property in dielectric barrier discharge reactor.» *Vacuum* 83, 2009: 128-132.
- Tanner, R.L., A.H. Miguel, J.B. de Andrade, J.S. Gaffney, et G.E. Stelt. «Atmospheric chemistry of aldehydes: Enhanced Peroxyacetyl Nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions.» *Environ. Sci. Technol.* 22, 1988: 1026-1034.
- Tardiveau, P., E. Marode, et A. Agneray. «Tracking an individual streamer branch among others in a pulsed induced discharge.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35, 2002: 2823-2829.
- Tas, M.A., R. van Hardeveld, et E.M. van Veldhuizen. «Reactions of NO in a positive streamer corona plasma.» *Plasma chemistry and plasma processing* 17, 1997: 371-391.



- Tsai, C.H., W.J. Lee, C.Y. Chen, P.J. Tsai, G.C. Fang, et M. Shih. «Difference in conversions between dimethyl sulfide and methanethiol in a cold plasma environment.» *Plasma chemistry and plasma processing* 23, 2003.
- Urashima, K., et J.S. Chang. «Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology.» *IEEE Trans. on Dielec. and Electr. Insul.* 7, 2000.
- Urashima, K., J.S. Chang, et T. Ito. «Destruction of volatile organic compounds in air by a superimposed barrier discharge plasma reactor and activated carbon filter hybrid system.» *IEEE Industry Applications Society Annual meeting*. New Orleans October 5-9 19, 1999.
- van Heesch, E.J.M., G.J.J. Winands, et A.J.M. Pemen. «Evaluation of pulsed streamer corona experiments to determine the O\* radical yield.» *J. Phys D: Appl. Phys.* 41, 2008: 234015.
- Vincent, A. «Conception et simulation d'un réacteur fil-cylindre à décharge couronne avec barrière diélectrique adapté au traitement des oxydes d'azote dans des effluents marqués par un isotope.» Thèse de l'université Paris VI, 2002.
- Vincent, G., A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, et O. Zahraa. «Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process : Study of methyl ethyl ketone (MEK).» *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 191, 2007: 42-50.
- Vincent, G., P.M. Marquaire, et O. Zahraa. «Abatement of volatile organic compounds using on annular photocatalytic reactor : Study of gaseous acetone.» *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 197, 2008: 177-189.
- Wagner, H-E, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, et J.F. Behnke. «The barrier discharge : basic properties and applications to surface treatment.» *Vacuum* 71, 2003: 417-436.
- Wang, D., T. Matsumoto, T. Namihira, et H. Akiyama. «Development of higher yield ozonizer based on nano-seconds pulsed discharge.» *J. Adv. Oxid. Technol.* 13, 2010: 71-78.
- Wang, H., D. Li, Y. Wu, J. Li, et G. Li. «Removal of four kinds of volatile organic compounds mixture in air using silent discharge reactor driven by bipolar pulsed power.» *Journal of Electrostatics* 67, 2009: 547-553.
- Whitehead, J. C. «Plasma catalysis: A solution for environmental problems.» *Pure Appl. Chem.* 82, 2010: 1329-1336.
- Williamson, J.M., D.D. Trump, P. Bletzinger, et B.N. Ganguly. «Comparison of high-voltage ac and pulsed operation of a surface dielectric barrier discharge.» *J. Phys. D : Appl. Phys.* 39, 2006: 4400-4406.
- Winnands, G. «Efficient streamer plasma generation.» Thèse de doctorat de l'université d'Eindhoven, 2007.
- Wu, C.W., Y.P. Lee, S.C. Xu, et M.C. Lin. «Experimental and theoretical studies of rate coefficients for the reaction O(3P) plus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH at high temperature.» *J. Phys. Chem. A* 111, 2007: 6693-6703.

- Wu, Y., J. Li, N. Wang, et G. Li. «Industrial experiments on desulfurization of flue gases by pulsed corona induces plasma chemical process.» *Journal of Electrostatics* 57, 2003: 233-241.
- Xu, X.P., et M.J. Kushner. «Multiple microdischarge dynamics in dielectric barrier discharges.» *Journal of Applied Physics* 84, 1998: 4153-4160.
- Yan, K., E.J.M. van Heesch, A.J.M. Pemen, et P.A.H.J. Huijbrechts. «From chemical kinetics to streamer corona reactor and voltage pulse generator.» *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 21, 2001: 107-137.
- Yao, S.L., E. Suzuki, N. Meng, et A. Nakayama. «Influence of rise time of pulsed voltage on the pulsed plasma conversion of methane.» *Energy and Fuels* 15, 2001: 1300-1303.
- Ye, Z., Y. Zhang, P. Li, L. Yang, R. Zhang, et H. Hou. «Feasibility of destruction of gaseous benzene with dielectric barrier discharge.» *Journal of Hazardous materials* 156, 2008: 356-364.
- Yi, W.J., et P.F. Williams. «Experimental study of streamers in pure N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures and a ~13 cm gap.» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35, 2002: 205-218.





## Résumé

Ce travail s'inscrit dans le processus de développement d'un dispositif de traitement de composés organiques volatils (COV) par plasma non-thermique dont certains avantages comme la flexibilité, la compacité et un coût d'investissement limité laissent présager une possible pénétration sur le marché des dispositifs de traitement d'air. L'application industrielle des dispositifs de dépollution par plasma froid se heurte toutefois à deux limitations majeures que sont une consommation énergétique importante en cas de traitement de forts débits et la formation de sous-produits due à une oxydation incomplète des molécules polluantes. Dans ce contexte, la première partie présente une étude portant sur le mode de dépôt de l'énergie dans un réacteur à décharge sur barrière diélectrique (DBD), afin de rechercher un axe d'amélioration de l'efficacité énergétique du procédé. A cette fin, des outils expérimentaux et des méthodes de mesure, en particulier de détermination de la puissance électrique injectée dans la décharge, ont été développés. L'étude paramétrique a porté sur le type de signal de tension (front de montée, amplitude, polarité) et sur la géométrie des électrodes du réacteur. L'étude a montré que dans le cas des réacteurs DBD étudiés, le paramètre gouvernant la réactivité chimique du plasma à pression atmosphérique était la densité d'énergie (énergie déposée par unité de volume de gaz), qu'il s'agisse de production d'ozone ou d'élimination d'un COV de la phase gazeuse. La seconde partie concerne l'étude chimique des sous-produits de dégradation par décharge de trois molécules cibles : l'éthanol, l'acétone et la méthyléthylcétone. Les taux d'élimination ont été évalués et associés au coût énergétique ; les principaux sous-produits de dégradation ont été identifiés. Dans le cas de l'éthanol, un schéma cinétique est proposé, montrant l'importance de la dissociation dans les mécanismes de dégradation du COV. En vue d'obtenir d'une part une oxydation plus avancée des sous-produits de décharge, et d'autre part de réduire les coûts énergétiques de fonctionnement, l'association entre un réacteur plasma et un catalyseur est étudiée dans une troisième partie. Deux formulations de catalyseurs ont été utilisées, avec et sans métaux précieux. Dans les deux cas, l'activation du catalyseur à basse température par couplage avec le réacteur plasma est démontrée. Cette activation se traduit par une oxydation avancée des sous-produits, avec ou sans synergie observée quant à l'élimination du polluant primaire suivant la formulation catalytique choisie. Enfin, l'effet de saturation des sites catalytiques a également fait l'objet d'investigations spécifiques. La dernière partie de l'étude présente les résultats obtenus sur un réacteur plasma à échelle pilote visant à estimer l'impact de l'augmentation des capacités de traitement d'un réacteur DBD sur l'efficacité énergétique du procédé. Les résultats obtenus à  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  confirmant ceux observés à faible débit ( $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ont validé la possibilité d'une extrapolation des expériences effectuées à l'échelle du Laboratoire compte-tenu de la prépondérance du paramètre de densité d'énergie mise en évidence dans la première partie de l'étude.

## Abstract

This work deals with the development of a VOC removal method by non-thermal plasma which has several advantages including flexibility, compactness and limited investment costs, all of which lead to the possibility of commercial implementation. Further development of this technology needs to overcome major drawbacks such as high energy consumption for high flow rate treatment and the presence of by-products due to incomplete oxidation. The first part of the study focuses on the method of discharge energy deposition and the search for optimization of the process energy efficiency. Development of experimental and measurement tools, in particular for the determination of the electrical power injected into the discharge were carefully carried out. The effect of voltage waveform, signal frequency and electrode shape were investigated. The results show that no energy efficiency improvement could be brought by variation of these parameters and that only energy density is important in the gas treatment process. The second part of the study was devoted to the study of conversion of three pollutants (acetone, ethanol and methylethylketone). Formation of by-products was analyzed mainly by infrared spectroscopy and a kinetic scheme is proposed for ethanol conversion. To decrease the level of by-products at the reactor outlet, the association between cold plasma and catalysis was investigated. Catalysis was found to allow an improvement in the oxidation of the pollutants and of the discharge by-products. The Pt/Pd catalyst studied gave an increase in the oxidation of by-products but had little influence over the conversion of the initial pollutant molecule(s). The last part of this work focused on results obtained with a large flow rate plasma reactor to confirm extension of laboratory scale results to larger equipment. Results confirmed that the extension of low flow rate experimental results is possible in that the specific energy density is the governing factor in the process.